

MG/MAによる高融点金属基複相合金の組織制御

著者	村山 洋之介
URL	http://hdl.handle.net/10097/41535

MG/MAによる高融点金属基複相合金の 組織制御

(研究課題番号 09650777)

平成9年度～平成11年度科学研究費補助金

(基盤研究(C)(2)) 研究成果報告書

平成12年3月

研究代表者 村山 洋之介
(東北大学金属材料研究所助手)

東北大学図書



00010175681

附属図書館

目次

1.	はしがき	1
2.	研究成果	
2.1	Nb-Si-Al 三元系複相合金の機械的性質に及ぼす Nb 固溶体の Si+Al 量の影響	5
2.2	Nb-Si-Al 三元系複相合金の強度と靱性	13
2.3	Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の強度と靱性	30
2.4	Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の耐酸化性	45

1. はしがき

本研究は、既存の耐熱構造材料である Ni 基超合金の使用温度が Ni の融点に近づいていることから、Ni 基超合金の使用温度を超える超高温での高温構造材料の開発を最大の目的としてはじめられた。

Ni 基超合金に変わりうる高温構造材料としては、高融点金属、高融点金属間化合物が有力な候補材料として考えられる。特に、密度が小さいことを考慮すると Nb を基本とした高温構造材料の開発が望まれる。融点に差がなければ合金よりも金属間化合物の方が高温強度特性が期待できることから、高融点金属間化合物の研究も近年活発に行われてきた。しかし、これらに共通の問題は基本的に脆性材料であるということである。そのため、延性な高融点金属、とくに Nb との複合化による ductile phase toughening を期待した複相合金の研究が多く行われてきた。

このような背景の下に、本研究課題の当初の具体的な目的は、Nb-Nb₃Al 系を中心に上げ、複相合金を構成する各相の機械的性質を理解し、メカニカルグラインディング (MG) およびメカニカルアロイング (MA) によって、各相の形状、寸法、量を含めた組織制御を行うことによって、室温靱性と高温強度の調和を計ろうというものであった。

初年度の平成 9 年度は Nb-Al 系の MG/MA による組織制御により、各相の組織形態と体積分率の関係についての知見を得るとともに、延性相である Nb 固溶体の機械的性質についても調査した。その過程で、合金組成の開発・検討も含めて Nb 固溶体の機械的性質の改善が室温靱性と高温強度の高度の調和のために極めて重要であることが見いだされた。Nb-Al 系の MG/MA による組織制御に関しては初年度実績報告書でまとめているが、その後本研究課題は、Nb 固溶体の機械的性質を大きく変えられる Nb-Si-Al 三元系を取り上げ、複相合金の組織制御を行うとともに、室温靱性と高温強度の高度の調和のために Nb 固溶体の機械的性質としてどのようなものが求められ、それが複相合金の中でどのように反映されていくのかという課題に焦点が絞られていった。

従って、本成果報告書は Nb-Si-Al 系複相合金および Nb-Si-Al-Ti 系複相合金をとりあげ、高温構造材料として必要な要件である、組織の安定性・室温靱性・高温強度・耐酸化性という 4 つの機能が高度に調和するにはどのような組織的要因、どのような各相の性質が求められるかということを明らかにした過

程を中心にとりまとめている。MG/MAによるさらなる組織改善については今後学会誌等で公表していくこととする。

本成果報告書は4章からなっている。以下各章で得られた成果をまとめてその概要を記す。

1. Nb-Si-Al 三元系複相合金の機械的性質に及ぼす Nb 固溶体の Si+Al 量の影響 (日本金属学会誌投稿論文別刷り)

本論文は、Nb-Si-Al 系複相合金の室温靱性および高温強度に及ぼす Nb 固溶体 (Nb_{ss}) の靱性および強度の影響について調べた。とくに、複相合金を構成する Nb_{ss} の (Si + Al) 量の影響を調べた。本研究の状態図調査によると、Nb-Si-Al 三元系において Nb_{ss} は $Nb_{ss}+Nb_3Al$, $Nb_{ss}+Nb_5Si_3$ および $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ の複相域に囲まれている。 Nb_{ss} は $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 3相域との境界組成まで Nb_3Al と平衡するが、その境界組成における Nb_{ss} の (Si + Al) 量は、Nb-Al 二元系で Nb_3Al と平衡する Nb_{ss} の Al 量の約 1/2 まで減少することがわかった。このような状態図調査に基づいて、複相域との平衡組成に近く (Si + Al) 量の異なる Nb_{ss} 、さらに、 $Nb_{ss}+Nb_3Al$, $Nb_{ss}+Nb_5Si_3$ および $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ in-situ composites を作製し靱性と強度を調べた。靱性はスモールパンチ試験 (SP 試験) で評価し、強度は高温圧縮試験を行った。その結果、 Nb_{ss} および複相合金とも、SP エネルギーとしての靱性は Nb_{ss} の (Si + Al) 量が少ないほど大きくなることを明らかにした。また、SP 試験法から評価した平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} は、 $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 複相合金においてもっとも高くなった。しかも、 $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 複相合金は高温強度も高く、有望な Nb 系複相合金であることがわかった。

2. Nb-Si-Al 三元系複相合金の強度と靱性

Nb-Si-Al 三元系複相合金の靱性評価にスモールパンチ試験 (SP 試験) と ASTM 規格に則った三点曲げ靱性試験を行い、SP 試験による平面ひずみ破壊靱性値の評価が妥当な値であることを示した。Nb-Si-Al 三元系における複相合金を構成する Nb 固溶体 (Nb_{ss}) の引っ張り試験を行い、Nb-Si および Nb-Al 二元系複相合金よりも Nb-Si-Al 三元系の $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金の平面ひずみ破壊靱性および高温強度が高くなり、これが、複相合金を構成する Nb_{ss} の延性および強度の釣り合いによることを示した。

3. Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の強度と靱性

Nb-Si-Al 三元系複相合金は室温靱性および高温強度ともすぐれている。さら

なる室温靱性と高温強度の改善のため Ti 添加の効果を調べた。Nb-Si-Al-Ti 四元系の Nb 固溶体(Nb_{ss})周辺の状態図調査を行うとともに、Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の三点曲げ靱性試験および圧縮試験を行い、Nb-Si-Al-Ti 四元系の Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の高温強度が既存の Ni 基超合金を上回るものであり、平面ひずみ破壊靱性値も約 12MPa√m に達することがわかった。

4. Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の耐酸化性

Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の耐酸化性に及ぼす Ti 添加量の効果について調べた。大気中等温酸化試験では、Ti 量の増加とともに耐酸化性は著しく改善された。アルゴン+酸素雰囲気での昇温酸化試験では、Ti 無添加の Nb-Si-Al 三元系複相合金は約 1100K 付近に大きな発熱反応を伴う酸化反応があり、1300K 付近にもピークが観察された。Ti 添加量とともにピークは高温側にシフトし、Ti15mol%添加材では二番目のピークは 1550K まで上昇した。Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金に形成される酸化物は、Ti 添加量が多いほど緻密になり、酸素透過能が低くなるとともに、Ti15mol%添加三相合金においては、Ti は母材の粒内および粒界において酸化物を生成し、酸素の侵入を抑えることにより耐酸化性が改善されることがわかった。

研究組織

研究代表者：村山洋之介（東北大学金属材料研究所助手）

研究経費

平成 9 年度	2,000	千円
平成 10 年度	700	千円
平成 11 年度	700	千円
計	3,400	千円

研究発表

(1) 学会誌

Nb-Si-Al 三元系複相合金の機械的性質に及ぼす Nb 固溶体の Si+Al 量の影響
村山洋之介, 花田修治
日本金属学会誌, 63-12 (1999), 1519-1526

(2) 口頭発表

- 1) Nb-Si-Al 三元系 Nb 固溶体の機械的性質におよぼす Si+Al 量の影響
村山洋之介, 花田修治
日本金属学会秋期大会, 1998
- 2) Nb-Si-Al 三元系複相合金の機械的性質
村山洋之介, 花田修治
日本金属学会春期大会, 1999
- 3) Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の強度と靱性
村山洋之介, 花田修治
日本金属学会秋期大会, 1999

が示された⁽⁸⁾.

SP 試験による靱性評価には信頼性の点で問題もあることから、本論文では ASTM 規格に則った曲げ靱性試験を行い、SP 試験による靱性評価の妥当性を調べるとともに、Nb-Si-Al 三元系複相合金の平面ひずみ破壊靱性値および高温強度を調べ、Nb-Al および Nb-Si 二元系複相合金よりも Nb-Si-Al 三元系の $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の靱性及び高温強度が向上する要因について考察することを目的としている。

II. 実験方法

Nb-Si-Al 三元系状態図においては Nb_{ss} を取り巻くように $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al}$ および $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 二相域および $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相域が平衡して存在する。この Nb_{ss} 周辺の Nb-Si-Al 三元系状態図⁽⁸⁾に基づいて、本実験の機械試験に供した試料の組成は次の様に決めた。 Nb_{ss} 単相合金は、多相域で平衡する Nb_{ss} の組成を目標組成とした。複相合金の目標組成は次のように定めた。Nb-Al および Nb-Si 二元系では Nb_{ss} の体積分率が 50% となるように、また Nb_{ss} , Nb_3Al , Nb_5Si_3 三相からなる複相合金では、 Nb_{ss} の体積分率が 75%, 50%, 25% となり、しかも Nb_3Al と Nb_5Si_3 の体積分率比が 3:1 となるように目標組成を定めた。アーク溶解時に、Si の減少はないものの、Al が約 3mol% 減少することから、実際の公称組成（秤量組成）はプロセス中の Al の消耗を考慮して決定した。

機械試験に供した試料はアーク溶解後溶体化熱処理を行い、組成によって恒温鍛造もしくは冷間圧延を行い、最終的に再結晶化熱処理を行って等軸粒となるようにした。Table 1 に各試料のプロセスと Nb_{ss} 相の体積分率および EPMA 分析による (Si + Al) 量を示している。

Table 1 にまとめた試料を用い、スモールパンチ試験 (SP 試験)^{(9),(10)}、引張り試験、高温圧縮試験を行った。SP 試験は小さな試験片で行える靱性試験であり、試験片寸法 10mm×10mm の矩形で 0.5mm 厚さである。室温にて $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上の真空中で行った。引張り試験は断面寸法が 2mm×1.9mm 平行部長さ 10.5mm、圧縮試験は断面寸法が 2mm×2mm、高さ 5mm の角柱試験を用いて $1 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 以上の真空中で室温から 1573K の温度範囲で行った。三点曲げ靱性試験は試験片寸法 10mm×5mm×46mm とし、ASTM 規格 (E399)

に則っておこなった⁽¹¹⁾．試験片中央にワイヤーカッターにて、幅 0.1mm 長さ 3mm のノッチを入れた後、四点曲げにて、疲労試験機により長さ 2mm のプレクラックを導入した．三点曲げ靱性試験は室温、真空中にて三点曲げ試験で行った．

試料の組織は光学顕微鏡および走査電子顕微鏡(SEM)で観察するとともに、SEM により機械試験後の破面観察を行った．

Ⅲ．実験結果

Fig. 1 に 1873K での Nb_{ss} 周辺の Nb-Si-Al 三元系状態図を実線で示す．Nb₃Al と平衡する Nb_{ss} に注目すると、Fig. 1 および Table 1 に示すように、Nb-Al 二元系で Al の固溶量が 10mol%以上であったものが、Si 添加により減少し、(Si + Al)量で 7mol%以下となることがわかる．本実験で機械的性質を調べた Nb_{ss} 単相合金および複相合金の状態図上の位置を試料名とともに記号 (○, ●) で Fig. 1 に示している．ただし、Nb_{ss} 単相合金はいずれも単相材であり、機械的性質に及ぼす固溶元素量の影響を調べる上で分析組成が重要であることから、EPMA による分析組成 (○) でその位置を表している．一方、複相合金の位置は目標組成 (●) で示している．

Fig. 2 に各複相合金の組織写真を示した．ただし、Nb_{ss} 単相合金の代表として試料 I の光顕組織を比較のため示した．Fig. 2 中に示したように複相合金の黒く見える相は Nb₅Si₃、白く見える相は Nb_{ss} である．濃灰色に見える相は試料 E では Nb₃Si であるが、他の複相合金では Nb₃Al である．いずれの複相合金も概ね等軸粒からなっている．Nb-Si 二元系は 1873K の平衡では Nb_{ss} と Nb₅Si₃ の二相となるはずであるが、Nb₃Si との三相となった．これは、2073K での溶体化熱処理時の Nb₃Si が残存したものと考えられる．溶体化熱処理後加工を加えた Nb_{ss} 単相合金はいずれも結晶粒径が 250 μm である．一方、三点曲げ靱性試験用に熱処理のみとした Nb_{ss} 単相合金の結晶粒径は 2~3mm となった．しかし、複相合金においては、熱処理のみの試料の組織は鍛造工程を含んだ試料の組織と大差なかった．

Fig. 3 は二元系 Nb-Al 二相合金 (試料 D)、二元系 Nb-Si 三相合金 (試料 E) および三元系 Nb-Si-Al 三相合金 (試料 A) の SP 試験から求めた SP エネルギー

ー (E_{SP}) および平面ひずみ破壊靱性値 ($K_{IC(SP)}$), さらに 1273K における高温圧縮強度を示している. E_{SP} は SP 試験時の荷重-変位曲線から, 板厚を貫通するクラックの発生を示す大きな荷重低下の変位までの面積によって定義されるものである. 靱性評価としては, E_{SP} は SP 試験における破断ひずみに相対的に対応する. SP 試験における破断ひずみは SP 試験における破壊等価ひずみ, さらには弾塑性破壊靱性値 J_{IC} と経験的に比例関係があることが, 齊藤^{(9),(10)}や Mao⁽¹²⁾らによって示されている.

Fig. 3 中の横軸に, 各複相合金を構成する Nb_{ss} の溶質原子濃度 Si+Al 量を示している. 後に (Fig. 5) 示すように, Nb_{ss} の延性は Si+Al 量が少ないほど大きくなる. 複相合金を構成する金属間化合物に延性はなく, Fig. 3 の複相合金の Nb_{ss} の体積分率は 61 から 74vol%である. 従って, Fig. 3 から, 複相合金を構成する Nb_{ss} の延性が増すほど弾塑性破壊靱性値 J_{IC} (SP エネルギー, E_{SP}) は増加するといえる. しかし, SP 試験から求めた平面ひずみ破壊靱性値 ($K_{IC(SP)}$) および高温圧縮強度は, 複相合金を構成する Nb_{ss} の Si+Al 量 (延性) に対応することなく, 三元系の $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金が最も高くなっている.

SP 試験から求めた平面ひずみ破壊靱性値 ($K_{IC(SP)}$) は, 信頼性に問題があることから⁽⁸⁾, ASTM 規格 (E399) に則った三点曲げ破壊靱性試験を行った. Fig. 4 がその結果である. Fig. 4 には, Nb_{ss} の体積分率の異なる 2 種類の $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金 (試料 B および C) と比較のために Nb_{ss} 単相材である試料 I の結果を示した. Fig. 4 には, 三点曲げ靱性試験から求めた平面ひずみ破壊靱性値 $K_{IC(ASM)}$ とともに, SP 試験から評価した SP エネルギー (E_{SP}), 平面ひずみ破壊靱性値 ($K_{IC(SP)}$) および 1573K における高温圧縮強度も示している.

Fig. 4 から, SP 試験から求めた平面ひずみ破壊靱性値 ($K_{IC(SP)}$) が ASTM 規格に則った平面ひずみ破壊靱性値 $K_{IC(ASM)}$ に対応しており, 妥当な評価を与えており, Fig. 3 の結果も信頼できる結果であることがわかる. 本実験の結果から, $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金の平面ひずみ破壊靱性値は約 $10MPa\sqrt{m}$ と評価された. 三点曲げ靱性試験からも, Nb_{ss} 単相合金は SP エネルギーは高いが平面ひずみ破壊靱性値は $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金よりも低くなるという結果が得られた. また, 1573K における高温圧縮強度は Nb_{ss} 単相合金に比べると, $Nb_{ss}+Nb_3Al+Nb_5Si_3$ 三相合金が遙かに高い値を示す.

$\text{Nb}_{\text{ss}}+\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の Nb_{ss} の体積分率の効果をみると、 Nb_{ss} の体積分率が 10vol%異なっても、平面ひずみ破壊靱性値はほとんど変わらないが、高温強度は Nb_{ss} の体積分率が低い方が高くなっている。

Fig. 5 は三点曲げ破壊靱性によって平面ひずみ破壊靱性値が $10\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ を超えると評価された $\text{Nb}_{\text{ss}}+\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金である試料 B および C の圧縮試験の結果である。室温から 1573K に至る 0.2%耐力の温度依存性を示している。これらの合金は室温においても塑性変形可能であり、その強度は既存の Ni 基超合金を上回るものである。

IV. 考察

以上のように、SP 試験、三点曲げ破壊靱性試験および高温圧縮試験によって、Nb-Al および Nb-Si 二元系複相合金に比べ、Nb-Si-Al 三元系の $\text{Nb}_{\text{ss}}+\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の平面ひずみ破壊靱性値および高温強度が高くなることが示された。これまで、高融点金属間化合物の高温強度を活かし、延性相として高融点金属と複合化させ、所謂、ductile phase toughening によって靱性と高温強度をバランスさせようという研究は多くなされてきた。本実験の $\text{Nb}_{\text{ss}}+\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の平面ひずみ破壊靱性値が二元系の複相合金に比べて高くなった要因を考察するために、Nb-Si-Al 系の Nb_{ss} 単相合金の機械的性質を調べた。

Fig. 6 は Nb_{ss} 単相合金の室温引っ張り試験の結果である。Si+Al 量が 2.4mol%以下である試料 I および J は室温で引っ張り塑性伸びを示し、試料 I で約 20%の伸びを示している。Si+Al 量 4mol%以上では引っ張り塑性伸びをまったく示さず弾性域で破断した。Fig. 7 は Nb_{ss} 単相合金の室温引っ張り試験後の破面である。Si+Al 量の最も少ない試料 J では全面にわたって、凹凸のある延性破面を示している。試料 I では延性破面とともに一部劈開破面が観察され、粒界での応力集中から粒界割れが起こり、さらに劈開面を亀裂が伝搬して破断に至ったと考えられる。引っ張り塑性伸びを示さなかった、試料 H, G, F は全面劈開破面を示しリバーパターンが観察される。

ところで、本実験の $\text{Nb}_{\text{ss}}+\text{Nb}_3\text{Al}+\text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金を構成する Nb_{ss} の Si+Al 量は 6.4mol%であり、この Nb_{ss} は全く引っ張り塑性伸びを示さないと考えら

れる。従って、 $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金は二元系複相合金に比べ ductile phase toughening によって、靱性が向上したとは言えない。Fig. 6 から Nb_{ss} の室温引っ張り強度を比較すると、Nb-Si 二元系の試料 J に比べ Nb-Si-Al 系の試料 I の降伏強度が高いことから、 $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相域と平衡する Nb_{ss} の降伏強度は固溶強化により、Nb-Si および Nb-Al 二元系の Nb_{ss} よりも高いと考えられる。

Ashby らは、脆性な母材に延性な材料を埋め込んだ複合材料において、複合材の靱性向上の増分 (ΔK_C) が、延性材の機械的性質と形態によって次式のよう表されるとした⁽¹³⁾。

$$\Delta K_C = E[CV_f(\sigma_0/E)a_0]^{1/2} \quad (1)$$

ただし、E は延性相 (材, 埋め込み材) のヤング率, C は延性相の拘束条件を表すパラメーター, V_f は延性相の体積分率, σ_0 は延性相の単軸引っ張り降伏強度, a_0 は延性相の半径 (ワイヤー) である。この式には延性相の延性を表現するパラメーターがないが、組織的因子が同じであれば、延性相の降伏強度が高い方が靱性向上の増分 (ΔK_C) が大きくなることを示している。

引っ張り延性を示した試料 I は三点曲げ破壊靱性試験において、鋭い疲労亀裂により、荷重低下を示した後再び荷重増加を示した。すなわち、試料 I の平面ひずみ破壊靱性値は Fig. 4 のように $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金よりも低く評価されたが、SP エネルギーで示されるように弾塑性破壊靱性値 J_{IC} は高いと考えられる。しかし、Fig. 6 にみられるように、引っ張り降伏強度は $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の構成相である Nb_{ss} (Fig. 6 では試料 H が近い組成の Nb_{ss} 単相合金である) に比べると低いため、Ashby の式(1)のように ΔK_C は小さくなったものと考えられる。同じように、Fig. 3 においても、 Nb_{ss} が十分延性があり、しかも Si+Al 量が低くなくても降伏強度が高い場合、平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} は SP エネルギーに対応して、 Nb_{ss} 中の Si+Al 量の減少とともに増加すると考えられるが、実際には、 $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金を構成する Nb_{ss} の Si+Al 量約 6mol%より Si+Al 量が減少するにつれ Nb_{ss} の降伏強度が低下し、それが平面ひずみ破壊靱性値を減少させ、結果的に、Nb-Si および Nb-Al 二元系より $\text{Nb}_{ss} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の平面ひずみ破壊靱性値が高くなったものと考えられる。

本実験で調べた複相合金の構成相である Nb_3Al , Nb_5Si_3 は Nb_{ss} に比べると十分高温強度が高い。従って、複相合金の高温強度を律速するのは Nb_{ss} の高温強度であると考えられる。

Fig. 8 は Nb_{ss} 単相合金の 1573K での高温引っ張り試験の結果である。Nb-Si 二元系（試料 J）および Nb-Al 二元系（試料 F）に比べ、Nb-Si-Al 三元系の Nb_{ss} が高い降伏強度を示している。特に、試料 H は極めて高い。試験後の試料 H には変形挙動に影響を与えるほどの第二相は観察されなかったことから、 Nb_{ss} の降伏強度を表現していると言える。Si+Al 量で比較すると $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金を構成する Nb_{ss} の Si+Al 量に対応する Nb_{ss} は試料 G である。試料 H は $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金を構成する Nb_{ss} の Si+Al 量となるように公称組成を選んだが、溶解時に Al が蒸発し Si+Al 量としては少なくなった。しかし、Table 1 に示したように試料 H は試料 G より Si+Al 量は低い Si 量は多い。従って、単に、Si+Al 量でなく、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金を構成する Nb_{ss} の Si および Al の組成を頂点として、Si と Al の同時添加による固溶強化の効果が極めて大きいことが推察される。以上のように、Nb-Si-Al 三相合金が二元系の Nb-Si あるいは Nb-Al 複相合金に比べて高い高温強度を示したのは、三相合金を構成する Nb-Si-Al 三元系 Nb_{ss} の高温強度が二元系よりも高いことに起因すると考えられる。

V. 結論

(1) SP 試験法から評価した平面ひずみ破壊靱性値は Nb-Al および Nb-Si 二元合金よりも、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金においてもっとも高くなる。この SP 試験から評価した平面ひずみ破壊靱性値は、ASTM 規格に則った三点曲げ靱性試験の結果と比較し、妥当な値であることが示された。

(2) Nb-Al および Nb-Si 二元合金よりも、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の方が平面ひずみ破壊靱性値が高くなったのは、複相合金を構成する Nb_{ss} の引っ張り延性と引っ張り降伏強度の釣り合いによって決まることが示された。

(3) Nb-Al および Nb-Si 二元合金よりも、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の方が高温強度が高くなるが、これは、複相合金を構成する Nb_{ss} の高温強度が Si と Al の同時添加による固溶強化を示し、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金

を構成する Nb_{ss} の高温強度が最も高くなるためであることが示された。

文献

- (1) D.M.Dimiduk, M.G.Mendiratta and P.R.Subramanian : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia, J.J.Lawandowski, C.T.Liu, P.L.Martin, D.B.Miracle and M.V.Nathal, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 619-630.
- (2) Y.Murayama, S.Hanada and K.Obara : Materials Trans., JIM, 37(1996),1388-1396.
- (3) M.Yoshida and T. Takasugi : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, Materials Research Society(Pittsburgh), (1995), 1395-1400.
- (4) K.Hagihara, T.Nakano and Y.Umakoshi : Scripta Materialia, 38(1998), 471-476.
- (5) C.D.Bencher, A.Sakaide, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Metal.Trans.A, 26A(1995), 2027-2033.
- (6) D.R.Bloyer, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Mater. Sci. Eng., A216(1996), 80-90.
- (7) R.Gnanamoorthy and S.Hanada : Scripta Materialia, 34(1996), 999-1003.
- (8) Y.Murayama and S.Hanada : J.Japan Inst. Metals, 63(1999), 1519-1526
- (9) M.Saito, H.Takahashi, H.D.Jeong, A.Kawasaki and R.Watanabe : Trans. Japan Soc. Mecha. Eng.A, 57(1991), 522-529.
- (10) M.Saito : Special Publication of National Aerospace Laboratory SP-17, National Aerospace Laboratory,(1992), 22-33.
- (11) ASTM Standard, E399-83, Standard Test Method for Plane-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials, (1983), 680-715.
- (12) X.Mao, T.Shoji and H.Takahashi : J. Testing and Evaluation, 15(1987), 30-37.
- (13) M.F.Ashby, F.J.Blunt and M.Bannister, Acta metall. Vol. 37, No. 7(1989), 1847-1857

Table 1 本実験試料のプロセスおよび Nb 固溶体相の体積分率と Nb 固溶体相中の Si および Al 量

Sample Name	Nominal composition	Processing conditions after arc melting	Volume fraction of Nb _{ss} %	Content of (Si + Al) in Nb _{ss} mol %
A	Nb _{86.6} Si _{4.9} Al _{8.5}	Sol.2073K,3h+Iso.1573K,70%+Rec.1873K,48h	74	0.9+5.2=6.1
B	Nb _{86.0} Si _{5.0} Al _{9.0}	Hom.1873K,100h	50	0.9+5.4=6.4
C	Nb _{84.0} Si _{7.0} Al _{9.0}	Hom.1873K,100h	40	0.9+5.4=6.4
D	Nb _{82.7} Al _{17.3}	Sol.2073K,3h+Iso.1873K,70%+Rec.1873K,48h	62	0+11.2=11.2
E	Nb _{89.9} Si _{10.1}	Sol.2073K,3h+Iso.1573K,70%+Rec.1873K,48h	61	0.9+0=0.9
F	Nb _{87.3} Al _{12.7}	Iso.1423K,70%+Rec.1873K,4h	100	0+8.8=8.8
G	Nb ₉₀ Si _{10.5} Al _{9.5}	Sol.2073K,1h+Hom.1873K,48h+Iso.1423K,70%+Rec.1873K,1h	100	0.5+6.2=6.7
H	Nb ₉₃ Si ₁₁ Al ₆	Sol.2073K,1h+Hom.1873K,48h+Iso.1573K,70%+Rec.1873K,1h	100	0.9+3.5=4.4
I	Nb _{96.3} Si _{10.7} Al ₃	Sol.2073K,3h+Rol.80%+Rec.1873K,1h	100	0.7+1.7=2.4
I(large)	Nb _{96.3} Si _{10.7} Al ₃	Sol.2073K,1h+Rec.1873K,48h	100	-----
J	Nb _{99.5} Si _{0.5}	Sol.2073K,3h+Rol.80%+Rec.1773K,3h	100	0.47+0=0.47

Sol. : Solution treatment

Iso. : Isothermal forging

Rec. : Recrystallization annealing

Hom. : Homogenizing annealing

Rol. : Cold Rolling

(large) : Large grain

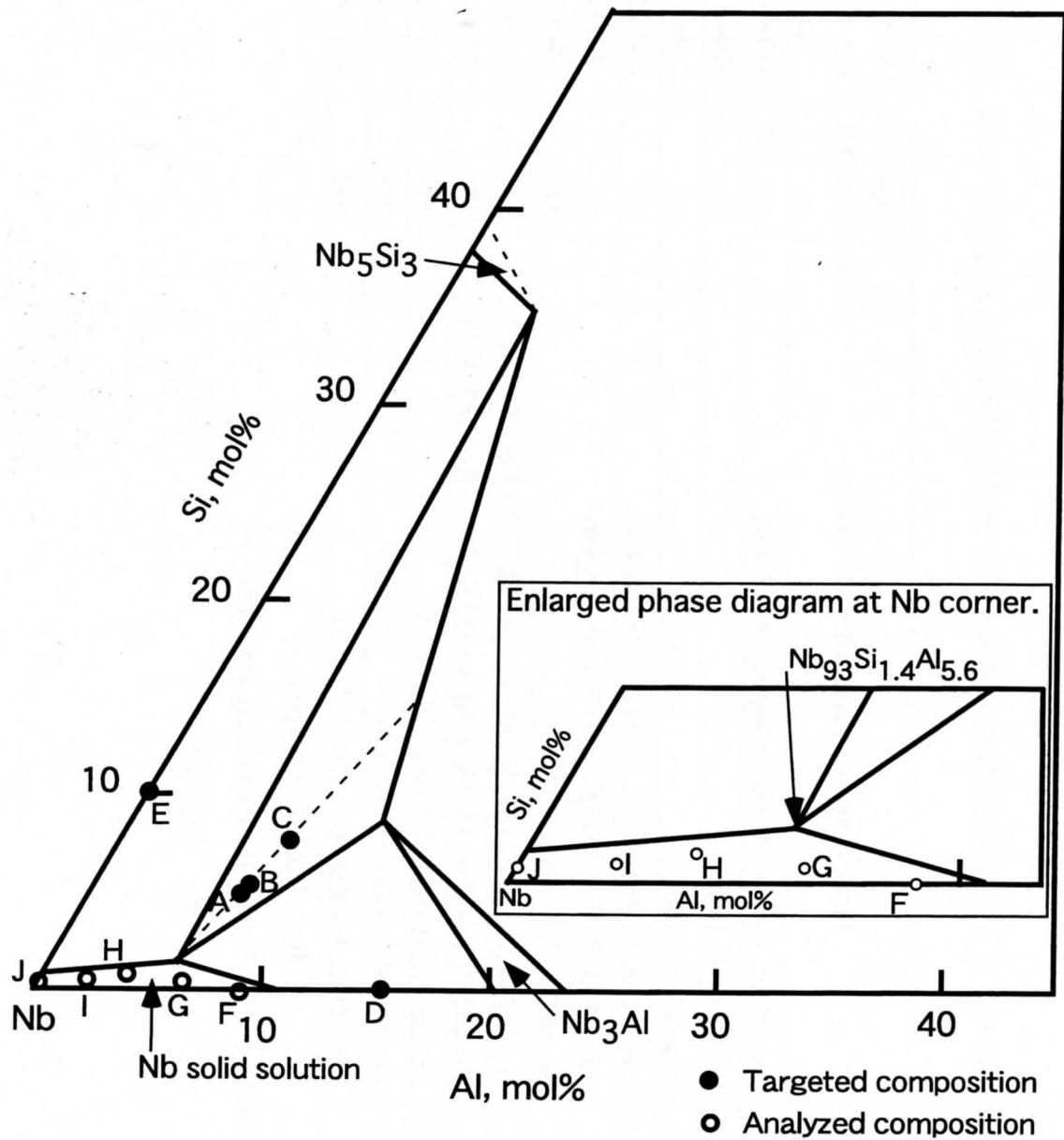


Fig. 1 Nb - Si - Al 三元状態図 (1873K).

Nb_{ss} 単相合金 (試料 F ~ J) の分析組成と複相合金 (試料 A ~ E) の目標組成が、それぞれ白丸と表示されている。三相合金のNb₃AlとNb₅Si₃は、破線で示されたように、Nb₃Al:Nb₅Si₃=3:1となるように決定した。Nb固溶体周辺部の拡大図も同時に示している。

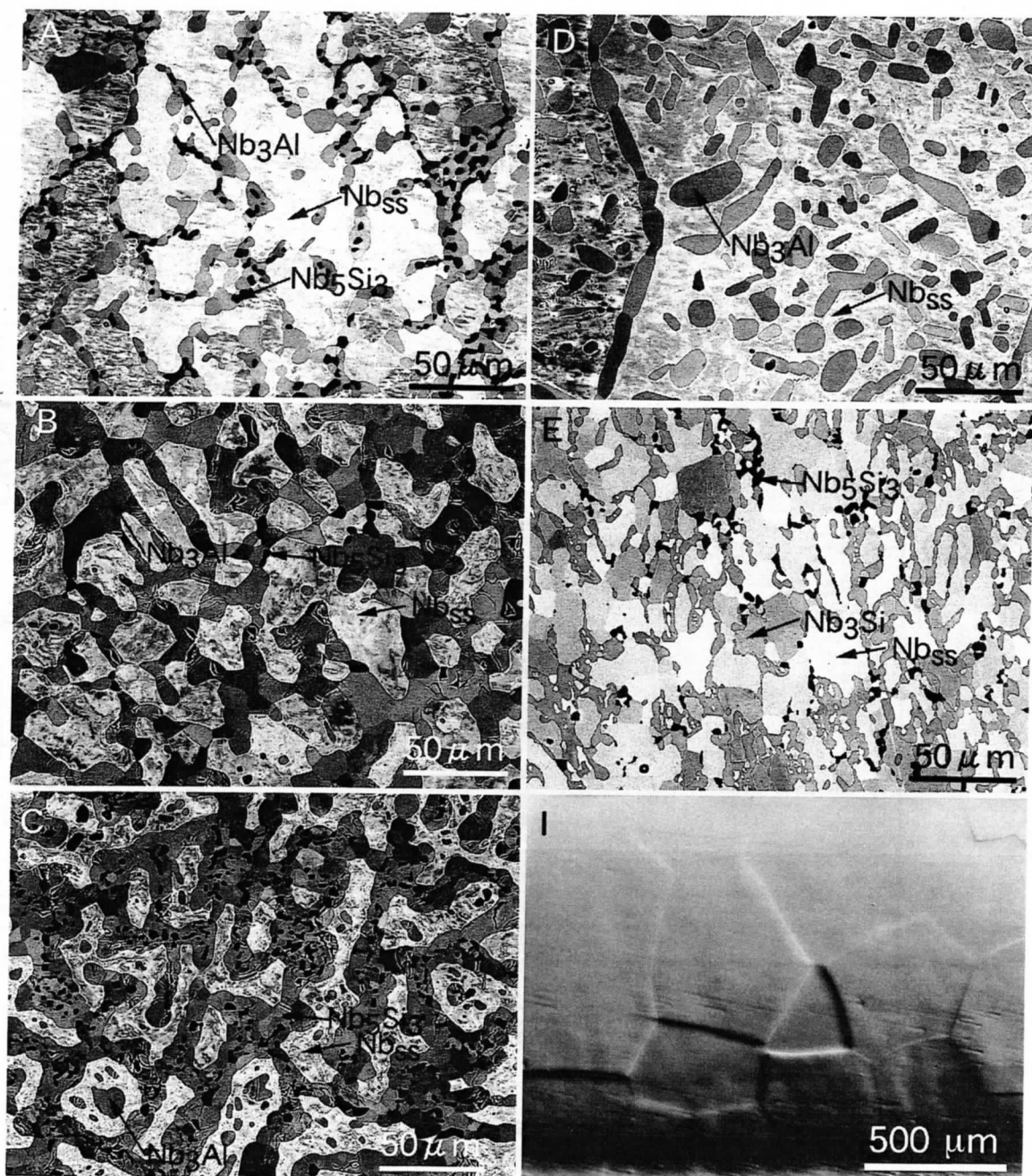


Fig. 2 複相合金の反射電子像による組織と試料Iの光顕組織写真

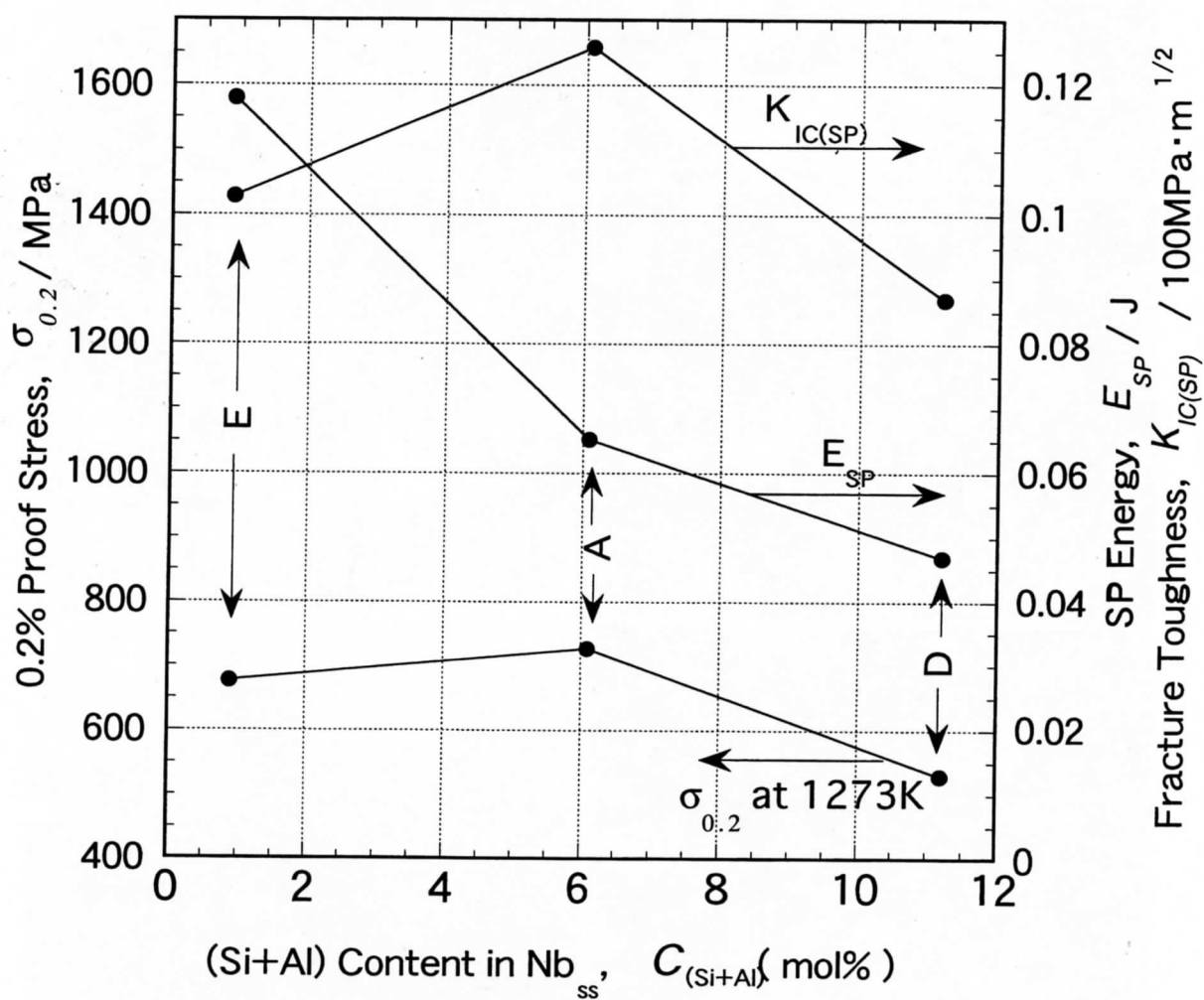


Fig. 3 Nb-Si-Al三元系複相合金の室温靱性と高温強度

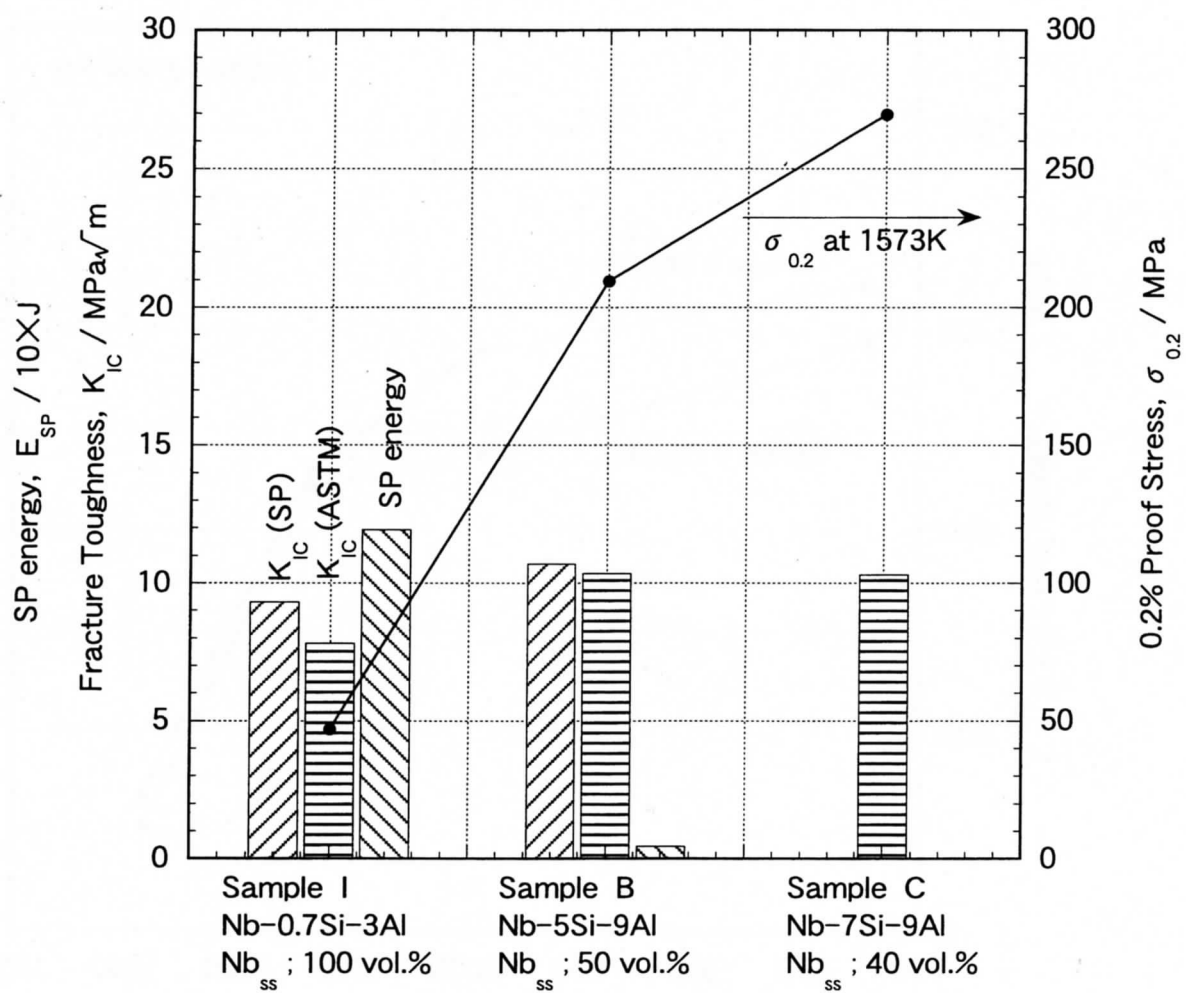


Fig. 4 平面ひずみ破壊靱性値 (K_{IC})と高温強度

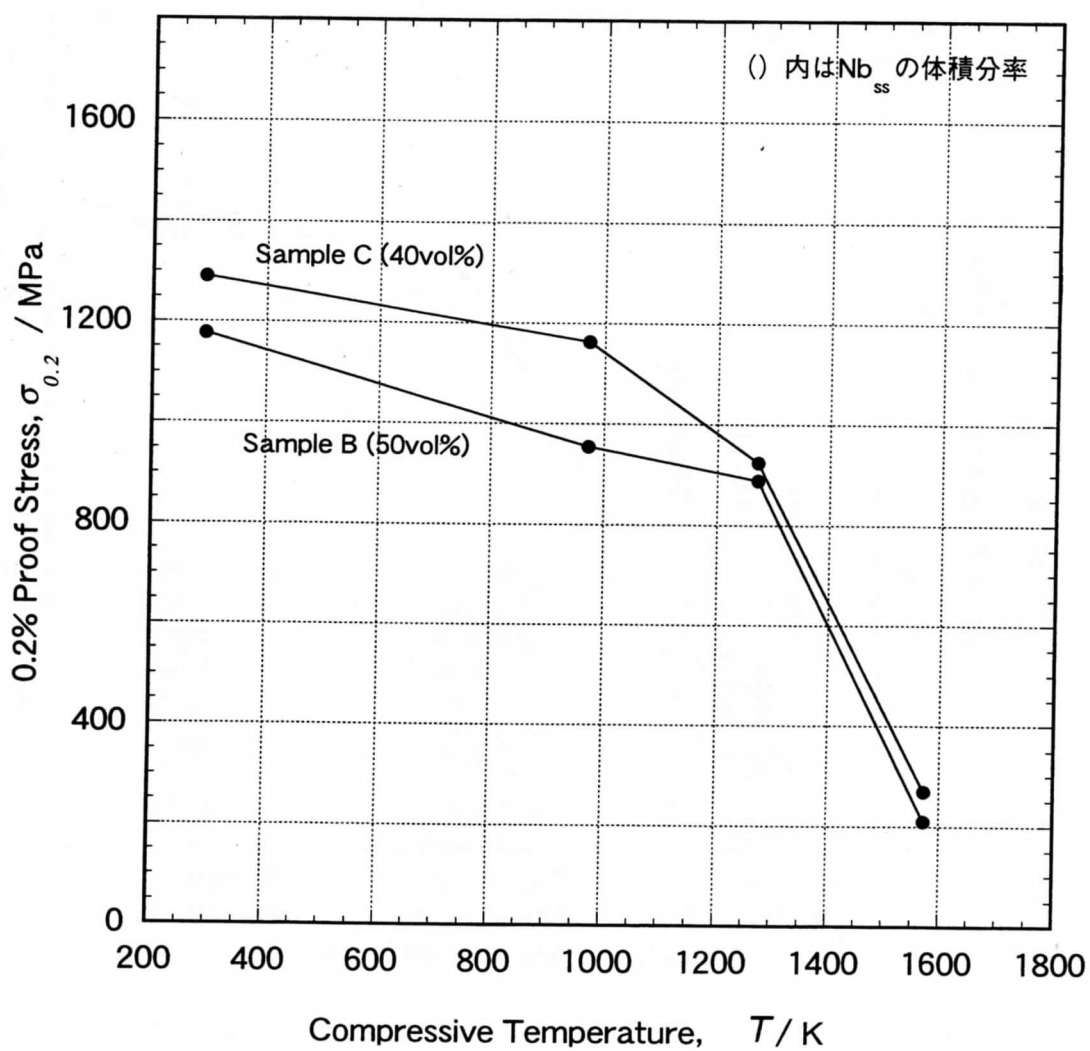


Fig. 5 圧縮強度の温度依存性

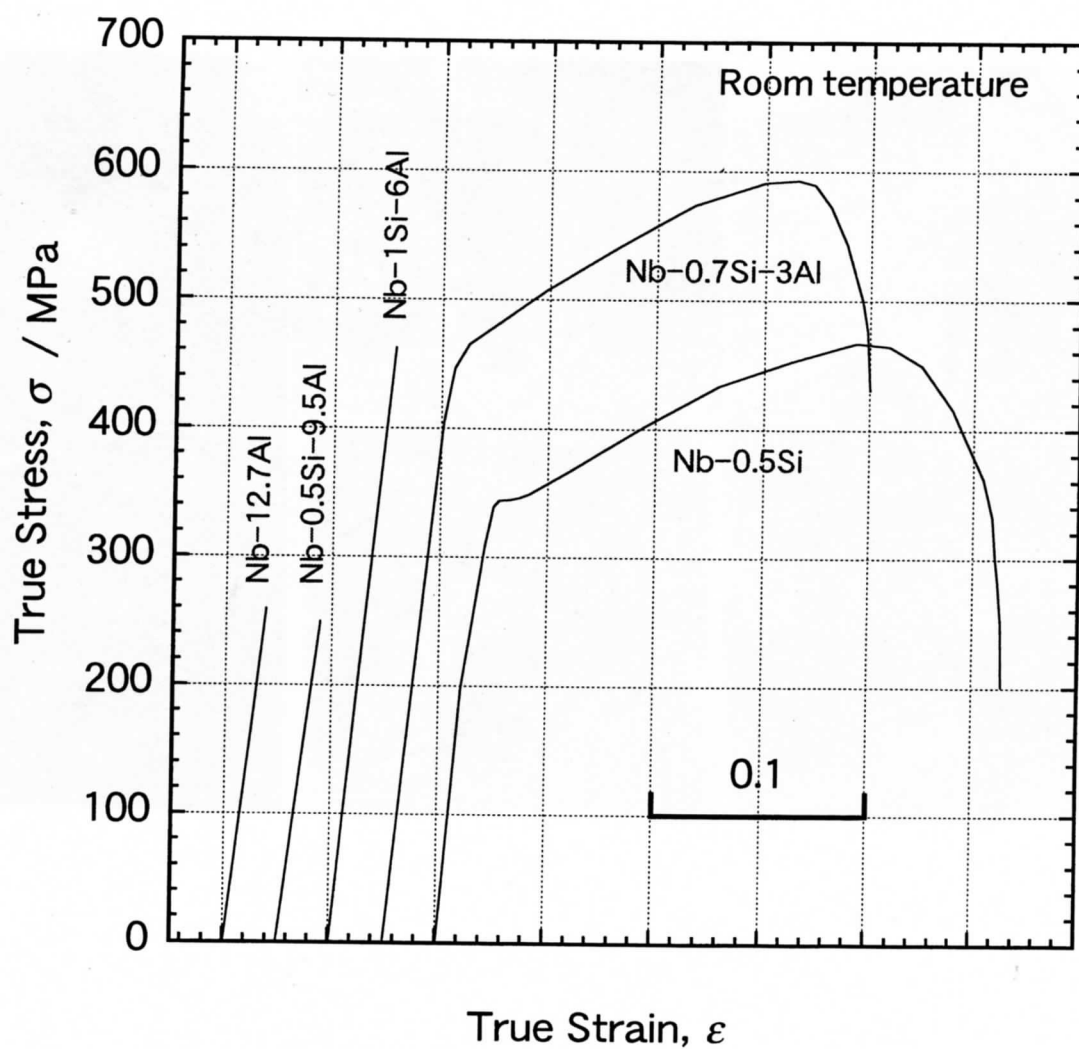


Fig. 6 Nb_{ss} 单相合金の室温引っ張り試験における真応力-真ひずみ曲線

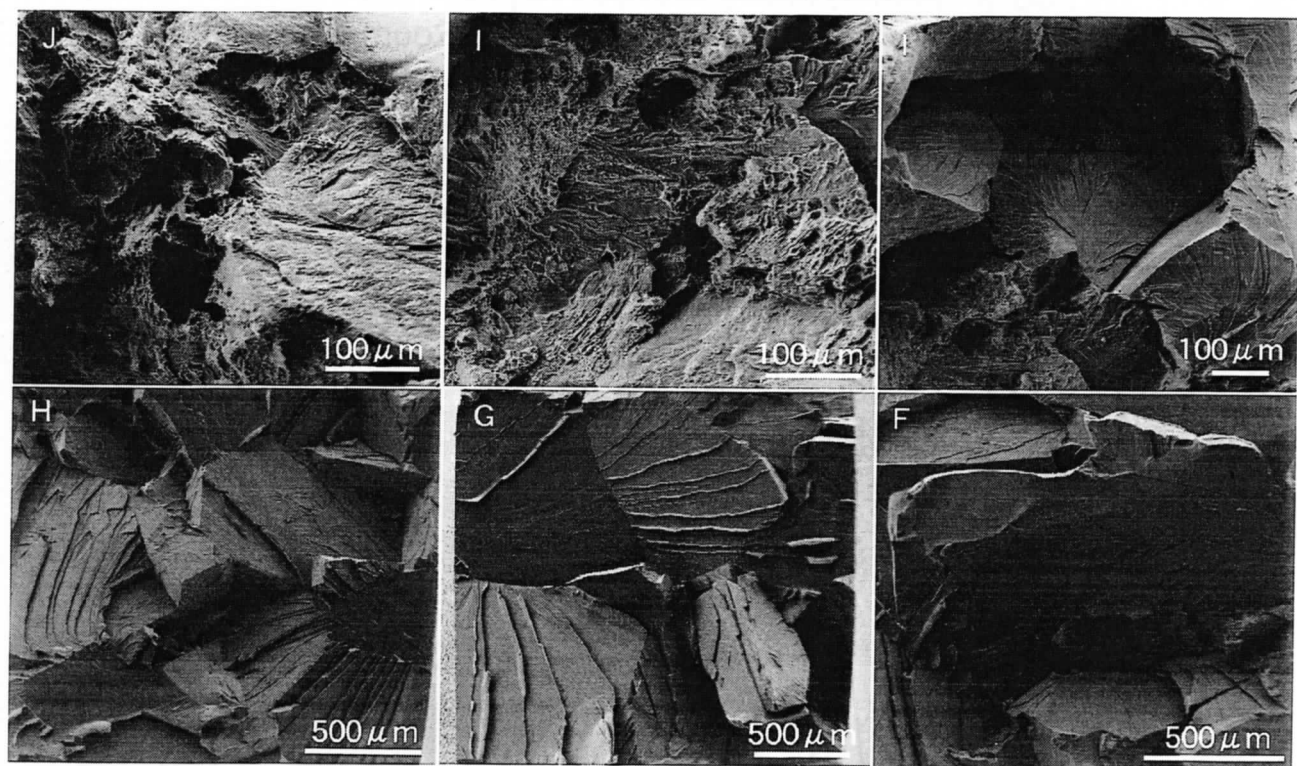


Fig. 7 室温引っ張り試験後の破面. 試料Iは, 延性破面と脆性破面が混在していたので2カ所示している.

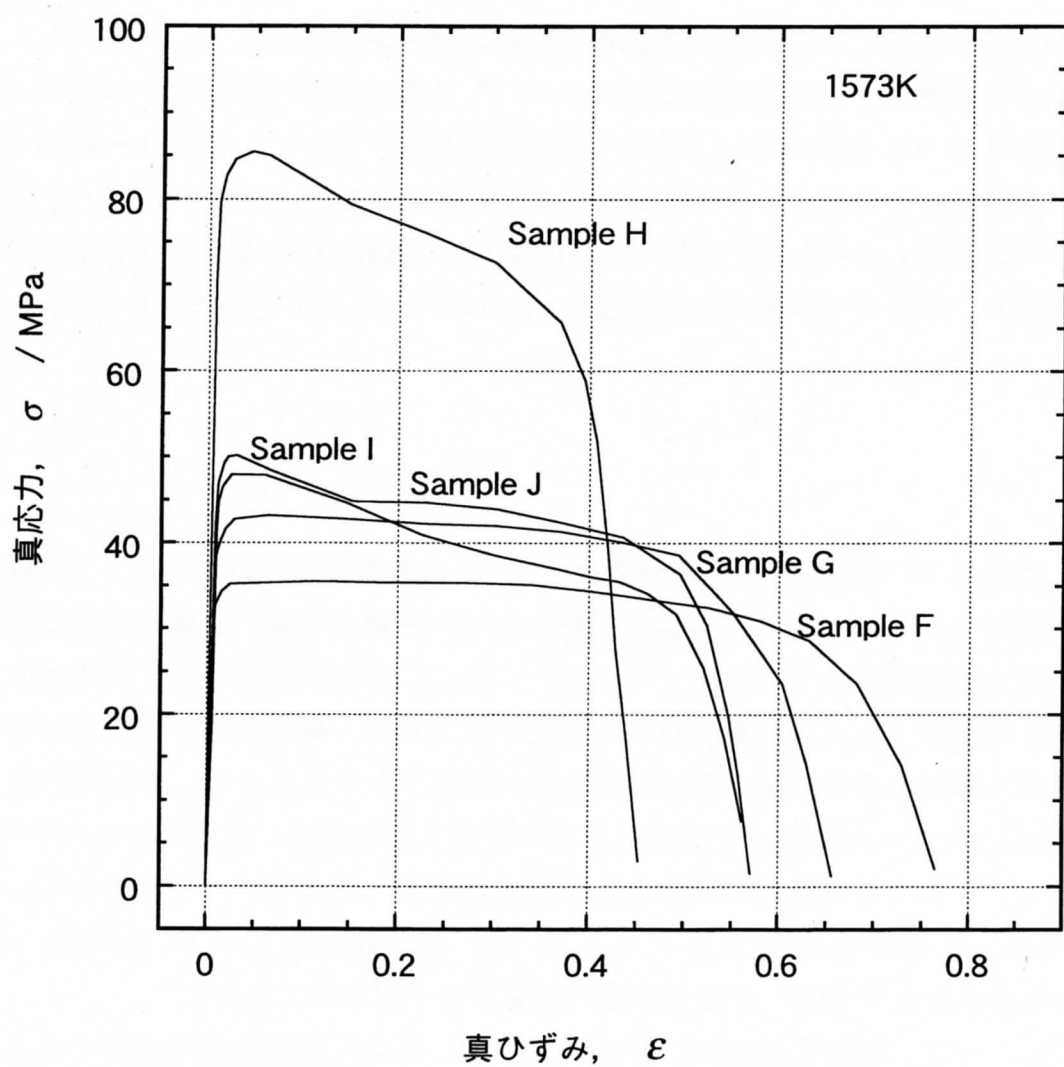


Fig. 8 Nb_{ss} 単相合金の1573K引っ張り試験における真応力-真ひずみ曲線

Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の強度と靱性

概要

Nb-Si-Al 三元系複相合金は室温靱性および高温強度ともすぐれている。さらなる室温靱性と高温強度の改善のため Ti 添加の効果を調べた。Nb-Si-Al-Ti 四元系の Nb 固溶体(Nb_{ss})周辺の状態図調査を行うとともに、Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の三点曲げ靱性試験および圧縮試験を行い、Nb-Si-Al-Ti 四元系の Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の高温強度が既存の Ni 基超合金を上回るものであり、平面ひずみ破壊靱性値も約 12MPa√m に達することがわかった。

I. 緒言

既存の Ni 基超合金の使用限界温度は Ni の融点に近づいており、それ以上の高温での使用に耐える高温構造材料として、高融点金属、高融点金属間化合物が有力な候補材料として考えられる⁽¹⁾。特に、密度が小さいことを考慮すると Nb を基本とした高温構造材料の開発が望まれる。融点に差がなければ合金よりも金属間化合物の方が高温強度特性が期待できることから、Nb₃Al, Cr₂Nb, MoSi₂ といった高融点金属間化合物の研究も近年活発に行われてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、これらに共通の問題は基本的に脆性材料であるということである。そのため、延性な高融点金属、とくに Nb との複合化による ductile phase toughening を期待した複相合金の研究が多く行われてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

ところで、高温構造材料に必要な要件としては、高温強度は勿論であるが、使用する高温において組織が安定であること、熱履歴や使用上の負荷に対し靱性が十分であること、さらに高温での環境に耐えること、とくに耐酸化性が十分であることがあげられる。すなわち、複数の機能が高次に調和するよう合金設計と組織制御がなされねばならない。ductile phase toughening を期待した複相合金の研究においても、靱性は向上しても、延性相である高融点金属の耐酸化性に問題がある場合、あるいは、高温での組織の安定性に問題がある場合などがある。

最近、筆者らは Nb-Si-Al 三元系複相合金において、Nb-Al および Nb-Si 二元系複相合金に比べ、Nb 固溶体(Nb_{ss})+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の室温韌性と高温強度が高くなり、必ずしも延性相との複相化によって韌性の向上が期待できるものではないことを示した⁽⁸⁾。一方で、Nb-Cr 系および Nb-Al 系の高融点金属固溶体と高融点金属間化合物との複相合金において、Ti 添加によって韌性が著しく向上することが示されている^{(9),(10)}。従って、室温韌性と高温強度の調和のとれた Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金に対する、Ti 添加の効果を調べることは重要である。

ところで、Ti の融点は Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金を構成する各相の融点よりも遙かに低く、過度の添加は複相合金の融点を下げ、韌性は向上させても高温強度の低下を招く。そこで、本論文では、まず Nb-Si-Al-Ti 四元系における、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相域の存在域と Ti 添加量との関係を調べ、Nb-Si-Al-Ti 四元系における、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の室温韌性および高温強度に及ぼす Ti 添加の効果を調べることを目的としている。

II 実験方法

本実験では、Nb-Si-Al-Ti 四元系における Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相域の存在域を調べた。二相および三相合金となるように秤量した試料をアルゴン雰囲気中のアーク溶解によってボタンインゴットを作成した。このボタンインゴットを均質化のため 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で 1873K および 1773K の温度で 360ks 真空焼鈍した。熱処理後の試料の組織と組成を光学顕微鏡と EPMA (electron probe micro analysis (EPMA)) によって調べ、3 相域を中心とした状態図を調査した。

機械試験に供した試料は Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 3 相域で、Nb_{ss} の体積分率が 70% および 50% となり、しかも Nb₃Al と Nb₅Si₃ の体積分率比が 3:1 となるようにした。所望の組成となるボタンインゴットをアルゴン雰囲気中のアーク溶解によって作成し、 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で 1873K の温度で 360ks 均質化熱処理し、試験供試材とした。

均質化熱処理後の試料の組織と各相の組成を光学顕微鏡、走査電子顕微鏡 (SEM) および EPMA で調べた。試験片寸法 2 mm x 2 mm x 5 mm の角柱

試験片を用いた圧縮試験により、強度を調べた。圧縮試験は、 $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の真空中で、初期ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 、室温から 1573K の温度範囲で行った。

三点曲げ靱性試験は試験片寸法 $10\text{mm} \times 5\text{mm} \times 46\text{mm}$ とし、ASTM 規格(E399)に則っておこなった。試験片中央にワイヤーカッターにて、幅 0.1mm 長さ 3mm のノッチを入れた後、四点曲げにて、疲労試験機により長さ 2mm のプレクラックを導入した。三点曲げ靱性試験は室温、真空中にて三点曲げ試験で行った。機械試験後、SEM により破面観察を行った。

Ⅲ. 実験結果および考察

Fig. 1 は本実験で確定した Nb-Si-Al-Ti 四元系における Nb_{ss} 周辺の 1773K における状態図と Ti 添加による三相域の存在域を示している。 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相域は Ti 約 20mol% まで存在する。本実験の均質化熱処理温度(1873K)においても Ti 添加量と三相域の存在域の関係はほぼ同様であった。20mol% 以上の Ti 添加は Nb_{ss} と Nb_5Si_3 の二相域あるいは $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_5\text{Si}_3 + \text{Ti}_5\text{Si}_3$ の三相域となる。Table 1 に本実験で用いた試料の構成相と EPMA 分析結果を示した。

Fig. 2 に本実験で調べた、Ti 添加 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ 三相合金の組織を示している。多量の Ti 添加は合金の融点を下げ、ひいては高温強度の低下につながることから、本実験では、Ti 添加量を 5, 10 および 15mol% ととした。いずれの試料も、 $\text{Nb}_{\text{ss}} + \text{Nb}_3\text{Al} + \text{Nb}_5\text{Si}_3$ の三相組織となっているが、初晶 Nb_{ss} のまわりを高融点金属間化合物が取り囲んでおり、また、 Nb_{ss} 内部にも高融点金属間化合物の分散が見られる。Nb-6Si-11Al-15Ti は Nb_{ss} 量が多いが、粒界に沿って化合物相が連なっている。

Fig. 3 に本実験試料の圧縮試験における 0.2%耐力の温度依存性の結果を示している。いずれの試料も、1000K を超える温度から、強度が急激に減少するようになる。複相合金の強度は Nb_{ss} と高融点金属化合物の体積分率に大きく依存する。特に、高融点金属間化合物に比べ、 Nb_{ss} の強度は低いので、複相合金の強度を議論する場合、 Nb_{ss} の体積分率は重要である。そこで、 Nb_{ss} の体積分率を揃え、複相合金の強度を比較した。Fig. 4 がその結果である。Table. 1 に

示したように、同じ Ti 添加量の試料は構成相の組成が同じであることから、同じ Ti 添加量の試料同士の 0.2%耐力は Nb_{ss} の体積分率に対して複合則が成り立つとして任意の体積分率に対応する 0.2%耐力を算出し、Fig. 4 に、() 内で示した体積分率に換算した圧縮強度を圧縮温度にたいして示した。Ti 添加の効果をみると、室温から中間温度域までは、Ti 添加による固溶強化のため 0.2%耐力は Ti 添加量とともに上昇するが、1000K を超える高温域では Ti の拡散が速くなり、Ti 添加量とともに 0.2%耐力が減少する傾向がみられる。

Fig. 4 から、Ti10mol%添加が、高温での強度低下も低く、低温域の強度も優れていることから、Nb-8Si-9Al-10Ti 三相合金の強度を、代表的な Ni 基超合金と比較したのが Fig. 5 である。Nimowal および Mar-200 は圧縮強度であるが⁽¹¹⁾、Inconel718 は引っ張り強度⁽¹²⁾、Nb-10Si⁽¹³⁾は曲げ試験による結果である。初期ひずみ速度を合わせるため、Nb-8Si-9Al-10Ti 三相合金の初期ひずみ速度 $1.7 \times 10^{-3} s^{-1}$ の結果も併せて示した。Fig. 5 から Nb-8Si-9Al-10Ti 三相合金の圧縮強度は従来の Ni 基超合金である、Inconel718 や Mar-M200 の高温強度を上回るものであることがわかる。Ti15mol%添加材である Nb-6Si-11Al-15Ti 三相合金の高温強度も、Nimowal の高温強度に匹敵するものであった。

Fig. 6 は Nb-Si-Al-Ti 三相合金の三点曲げによる平面ひずみ破壊靱性値と高温強度をまとめたものである。Nb₃Al の平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} は $1 \sim 2 MPa\sqrt{m}$ 程度、Nb-Al 二元系の複相合金でも $6 MPa\sqrt{m}$ 程度とされているが⁽¹²⁾、Ti 無添加の Nb-Si-Al 系の $Nb_{ss} + Nb_3Al + Nb_5Si_3$ 三相合金でも平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} は $10 MPa\sqrt{m}$ を超える値を示す。Ti 添加によって $12 MPa\sqrt{m}$ を超えるようになり、三相組織による効果とともに、あきらかに、Ti 添加によって平面ひずみ破壊靱性値 K_{IC} は向上していることがわかる。

Fig. 7 に疲労亀裂進展速度を、比較のため Murugesha らによる Nb₃Al、 $Nb_{ss} + Nb_3Al$ および純 Nb の結果⁽¹⁴⁾とともにまとめた。Nb-Al 二元系の二相合金に比べ、三相合金の亀裂進展速度は明らかに改善されている。特に、Ti15mol% 含むものは、純 Nb に匹敵したものとなっている。Nb-7Si-9Al に比べ Nb-10Si-9Al-10Ti の方が、Ti10mol%添加にも関わらず、亀裂進展速度は速くなっているが、これは、 Nb_{ss} の体積分率の違いに起因するのではないかと考えられる。

以上のように、Ti 添加によって Nb-Si-Al-Ti 四元系 $Nb_{ss} + Nb_3Al + Nb_5Si_3$ 三

相合金の破壊に対する抵抗は、明らかに上昇する。Fig. 6 に平面ひずみ破壊靱性試験時の亀裂進展部の破面を示している。Ti 無添加の Nb-5Si-9Al では、連続した化合物相の破面とともに、Nb_{ss} が劈開破壊していること、しかも、その劈開面が極めて滑らかであることがわかる。それに対して、Ti 添加三相合金である Nb-8Si-9Al-10Ti および Nb-6Si-11Al-15Ti では、劈開面にリバーパターンが発達している。このことは、Ti 添加によって Nb_{ss} 中の転位の運動が容易になったことを示しており、これによって Ti 添加による室温靱性向上がもたらされたものと考えられる。

IV. 結論

1. Nb-Si-Al-Ti 四元系において、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相域は、Ti 約 20 mol% 添加まで存在する。
2. Nb-Si-Al-Ti 四元系における、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の強度は、室温から中間温度域では Ti 添加量とともに上昇するが、1273K 以上の高温域では Ti 添加量とともに減少する傾向が見られる。しかし、既存の Ni 基超合金の高温強度を超えるものであった。
3. Nb-Si-Al-Ti 四元系における、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の室温靱性は Ti 添加によって上昇し、K_{IC} 値としては、約 12 MPa√m であった。

文献

- (1) D.M.Dimiduk, M.G.Mendiratta and P.R.Subramanian : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia, J.J.Lawandowski, C.T.Liu, P.L.Martin, D.B.Miracle and M.V.Nathal, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 619-630.
- (2) Y.Murayama, S.Hanada and K.Obara : Materials Trans., JIM, 37(1996),1388-1396.
- (3) M.Yoshida and T. Takasugi : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, Materials Research Society(Pittsburgh),

- (1995), 1395-1400.
- (4) K.Hagihara, T.Nakano and Y.Umakoshi : Scripta Materialia, 38(1998), 471-476.
 - (5) C.D.Bencher, A.Sakaide, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Metal.Trans.A, 26A(1995), 2027-2033.
 - (6) D.R.Bloyer, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Mater. Sci. Eng., A216(1996), 80-90.
 - (7) R.Gnanamoorthy and S.Hanada : Scripta Materialia, 34(1996), 999-1003.
 - (8) Y.Murayama and S.Hanada : J.Japan Inst. Metals, 63(1999), 1519-1526
 - (9) D.L.Davidson, K.S.Chan and D.L.Anton : Metal.Trans.A, 27A(1996), 3007-3018.
 - (10) J.Dipasquale, D.Gahutu, D.Konitzer and W.Soboyjo : Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Materials Research Society, 364(1995), 1347-1352.
 - (11) T.Ohno, R.Watanabe and T.Nonomura : 日本金属学会会報 25(1986), 459-461
 - (12) 10th Metals Handbook, ASM
 - (13) M.G.Mendiratta, J.J.Lewandowski and D.M.Dimiduk : Metal.Trans.A, 22A (1991), 1573-1583.
 - (14) L.Muruges, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Scripta Metall. Mater., 29(1993), 1107-1112.

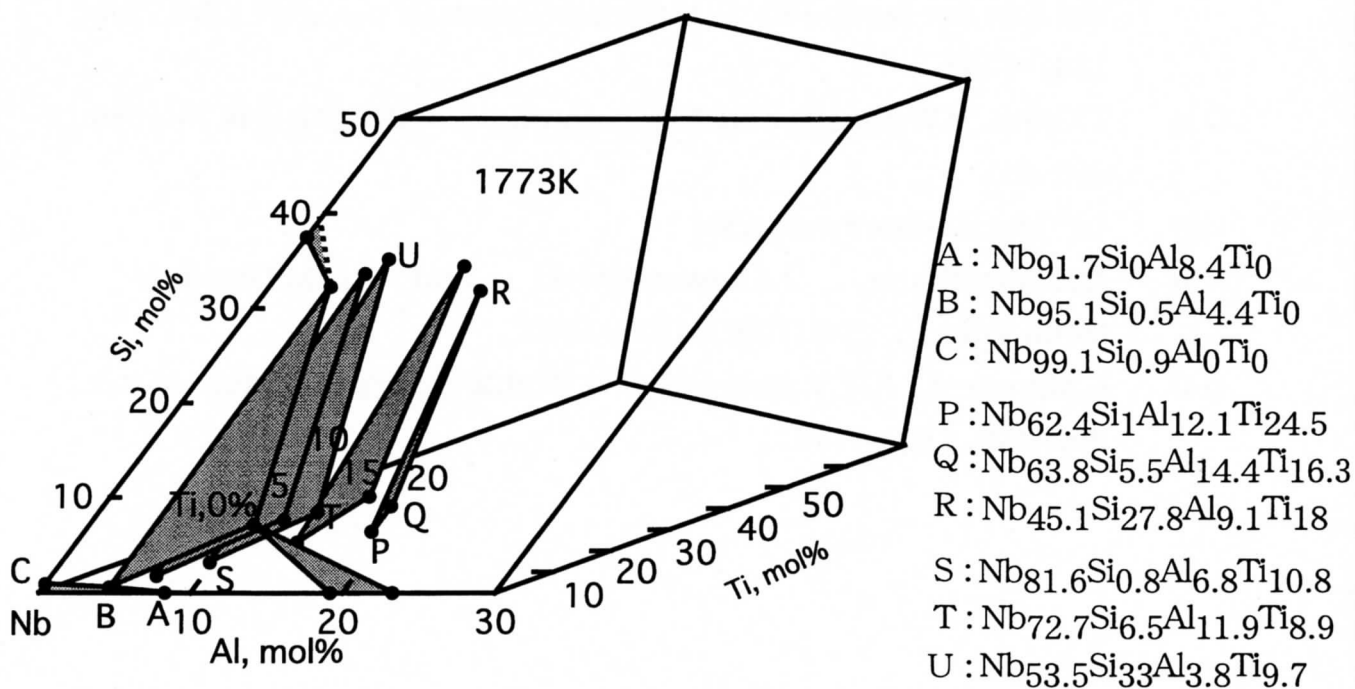
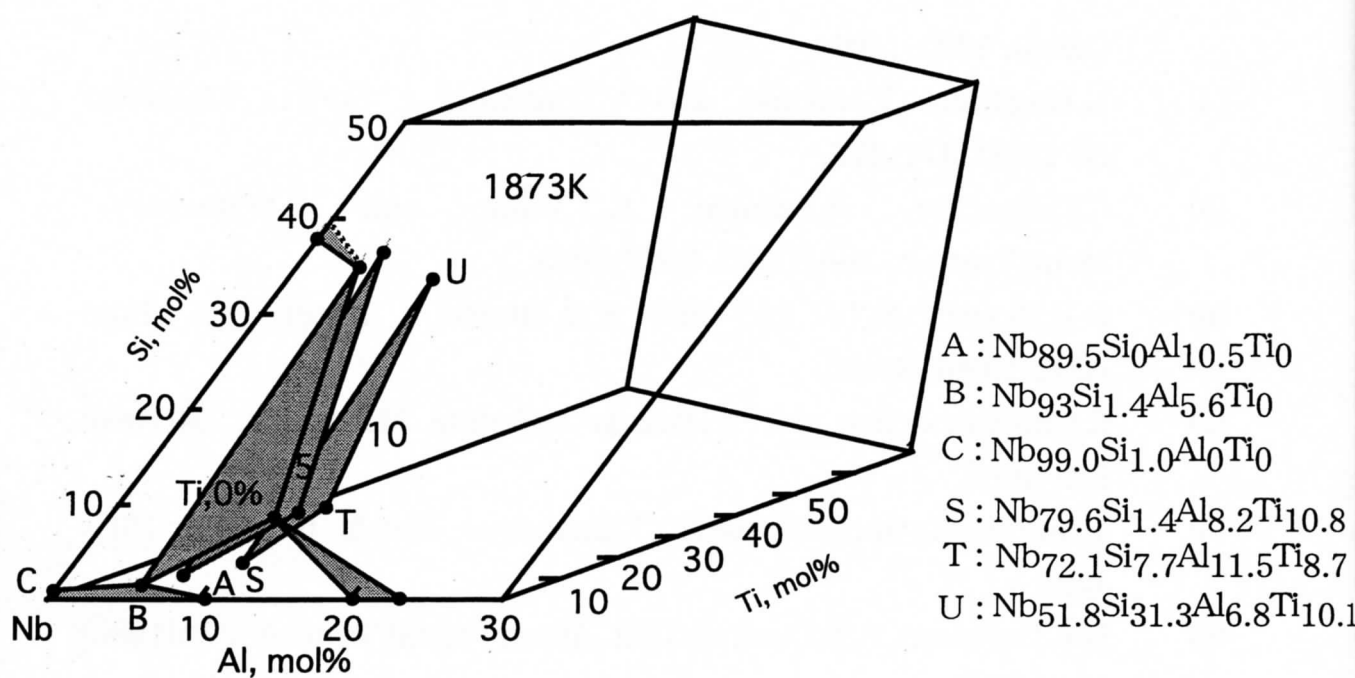


Fig. 1 Nb-Si-Al-Ti 四元状态图

Table 1 試料の構成相とEPMAによる分析結果

公称組成 mol%	Nb固溶体 体積分率 vol%	Nb固溶体 (Si+Al)量	相	EPMA分析結果			
				Nb	Si	Al	Ti
Nb-6Si-11Al-15Ti	65	12.3	Nbss	70.7	1.3	11	17
Nb-8Si-11Al-15Ti	58		Nb ₃ Al	67	6.7	14	12.3
			Nb ₅ Si ₃	48.4	29.3	8.5	13.8
Nb-8Si-9Al-10Ti	62	12.8	Nbss	78.7	1.3	8.5	11.5
Nb-10Si-9Al-10Ti	36		Nb ₃ Al	70.9	7.2	12.6	9.3
			Nb ₅ Si ₃	51.3	32.6	5.6	10.5
Nb-5Si-9Al	50	6.4	Nbss	93.6	0.9	5.5	0
Nb-7Si-9Al	40		Nb ₃ Al	80.3	8.2	11.5	0
			Nb ₅ Si ₃	61.4	34.5	4.1	0
Nb-17.3Al	62	11.4	Nbss	88.6	0	11.4	0
			Nb ₃ Al	80.6	0	19.4	0
Nb-10.1Si	61	0.9	Nbss	99.1	0.9	0	0
			Nb ₃ Si	74.5	25.5	0	0
			Nb ₅ Si ₃	61.6	38.4	0	0

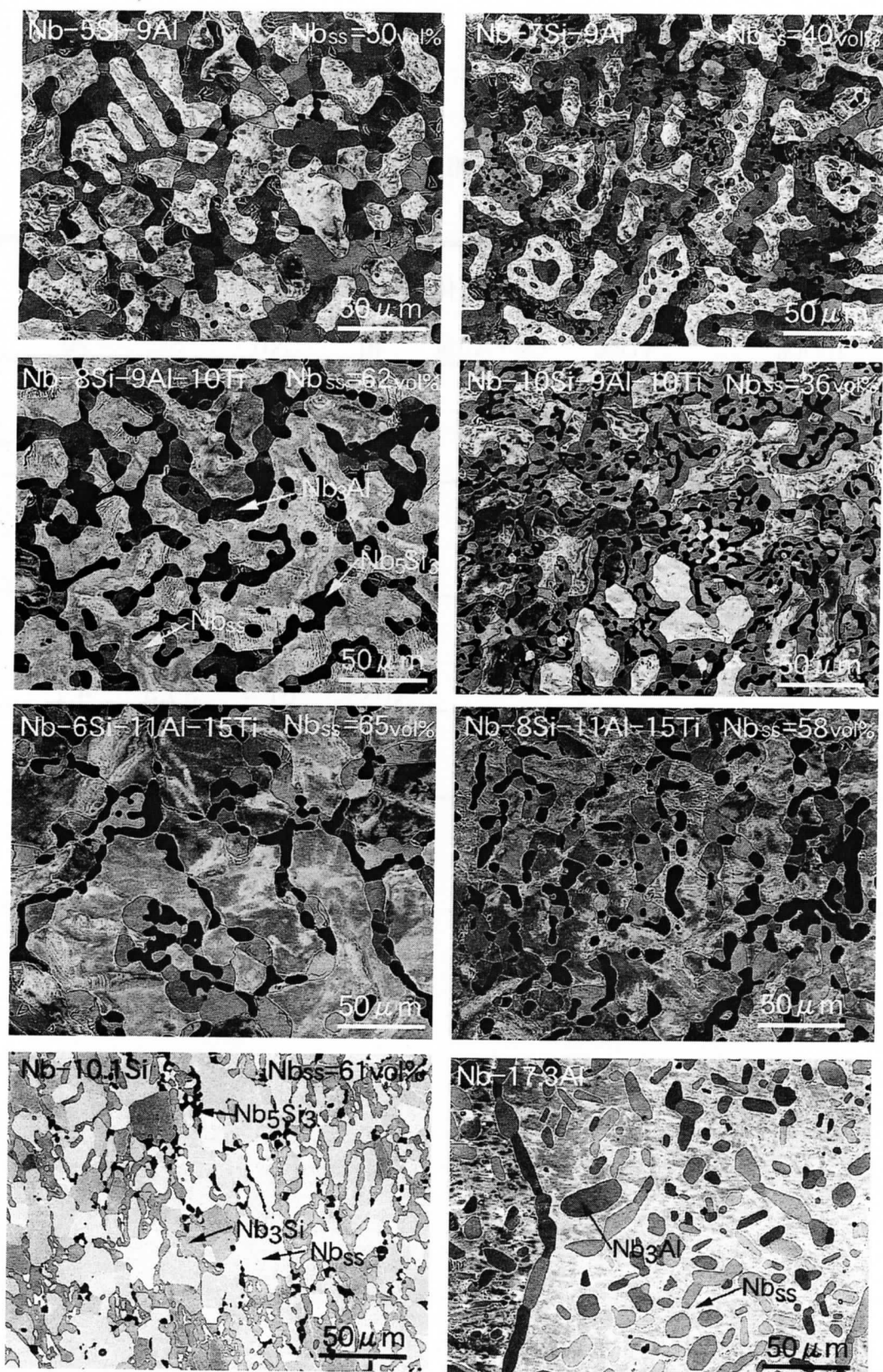


Fig. 2 反射電子像による組織

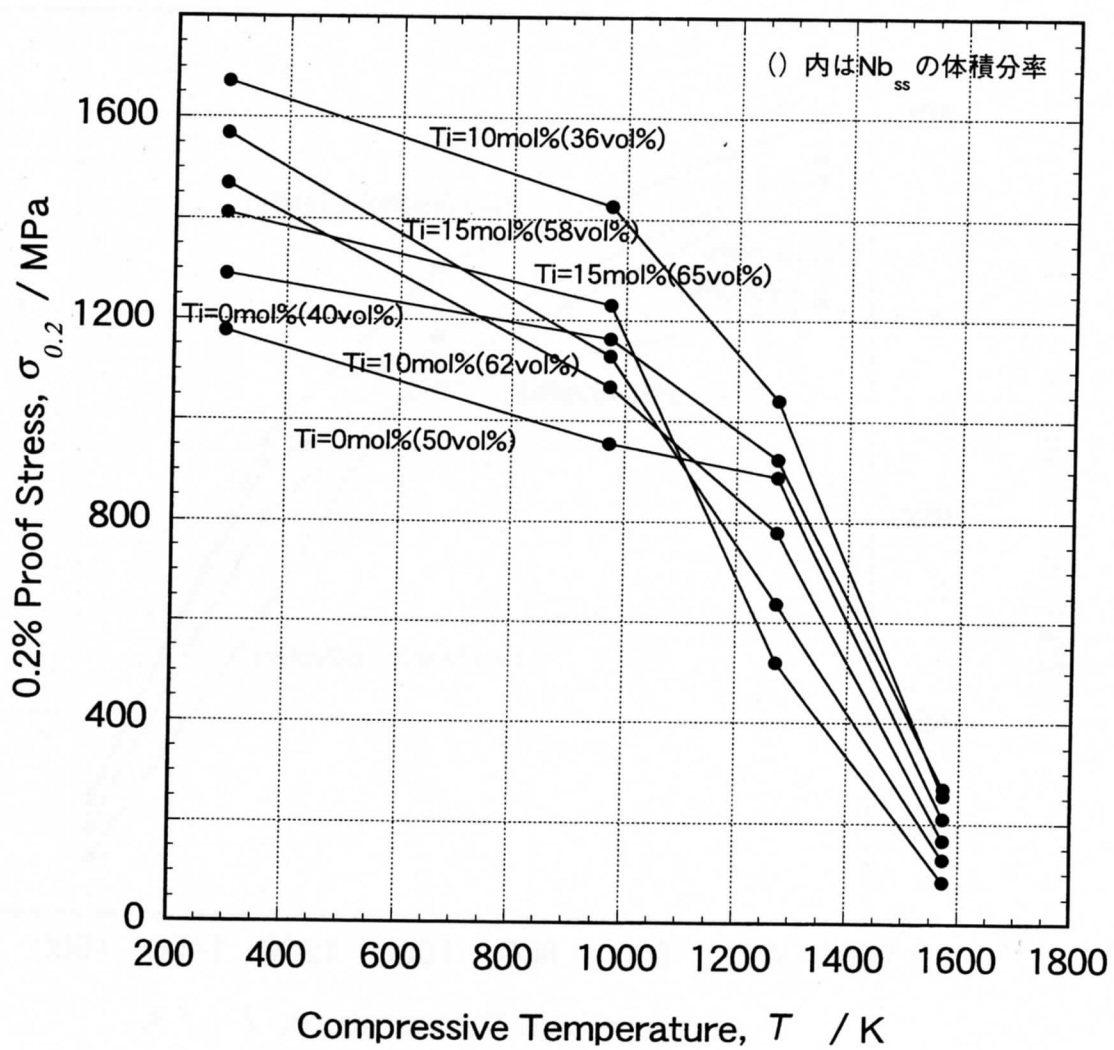


Fig. 3 0.2%耐力の温度依存性

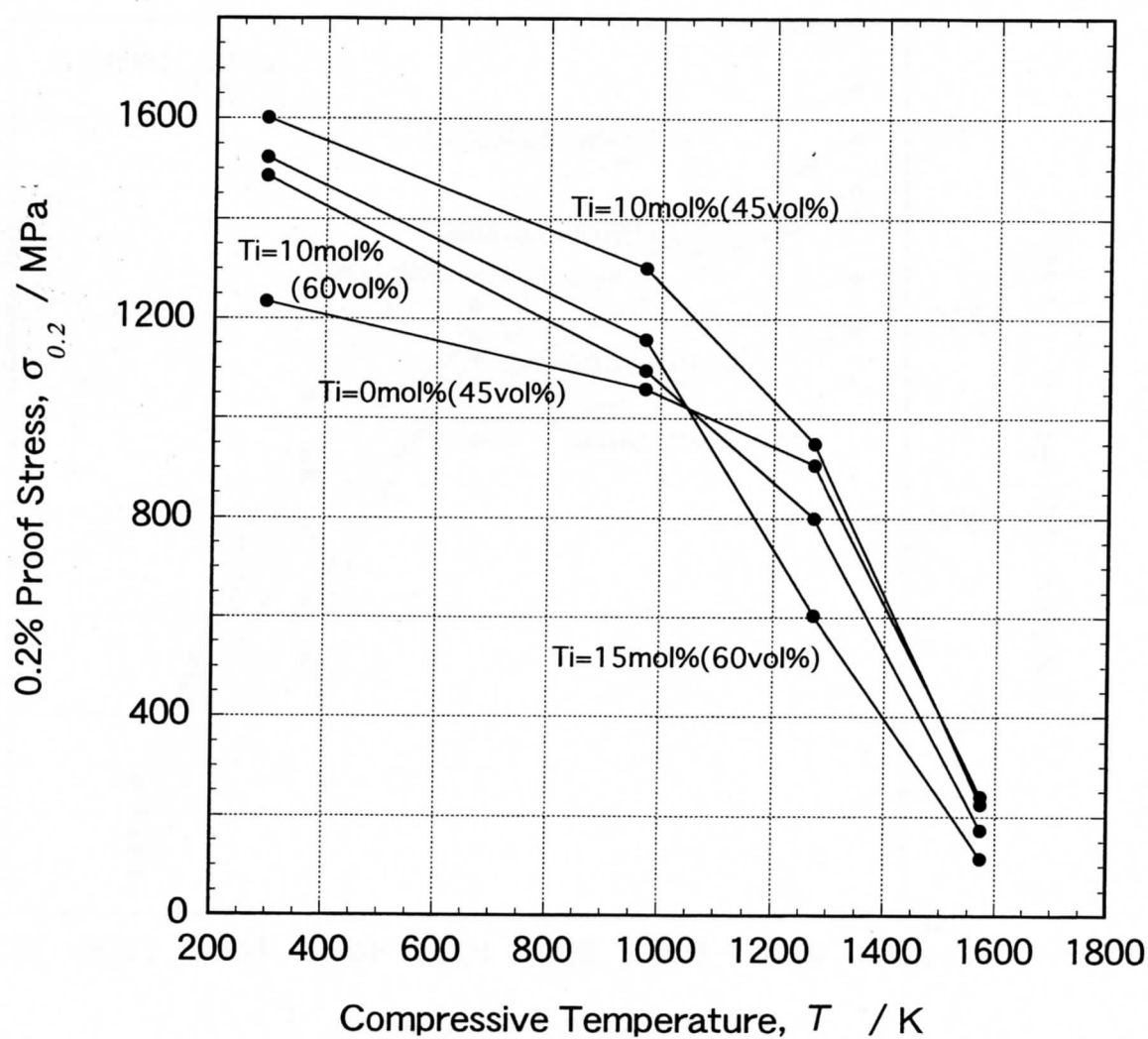


Fig. 4 0.2%耐力とNb_{ss}の体積分率に複合則が成り立つとして
()内の体積分率に換算した0.2%耐力の温度依存性

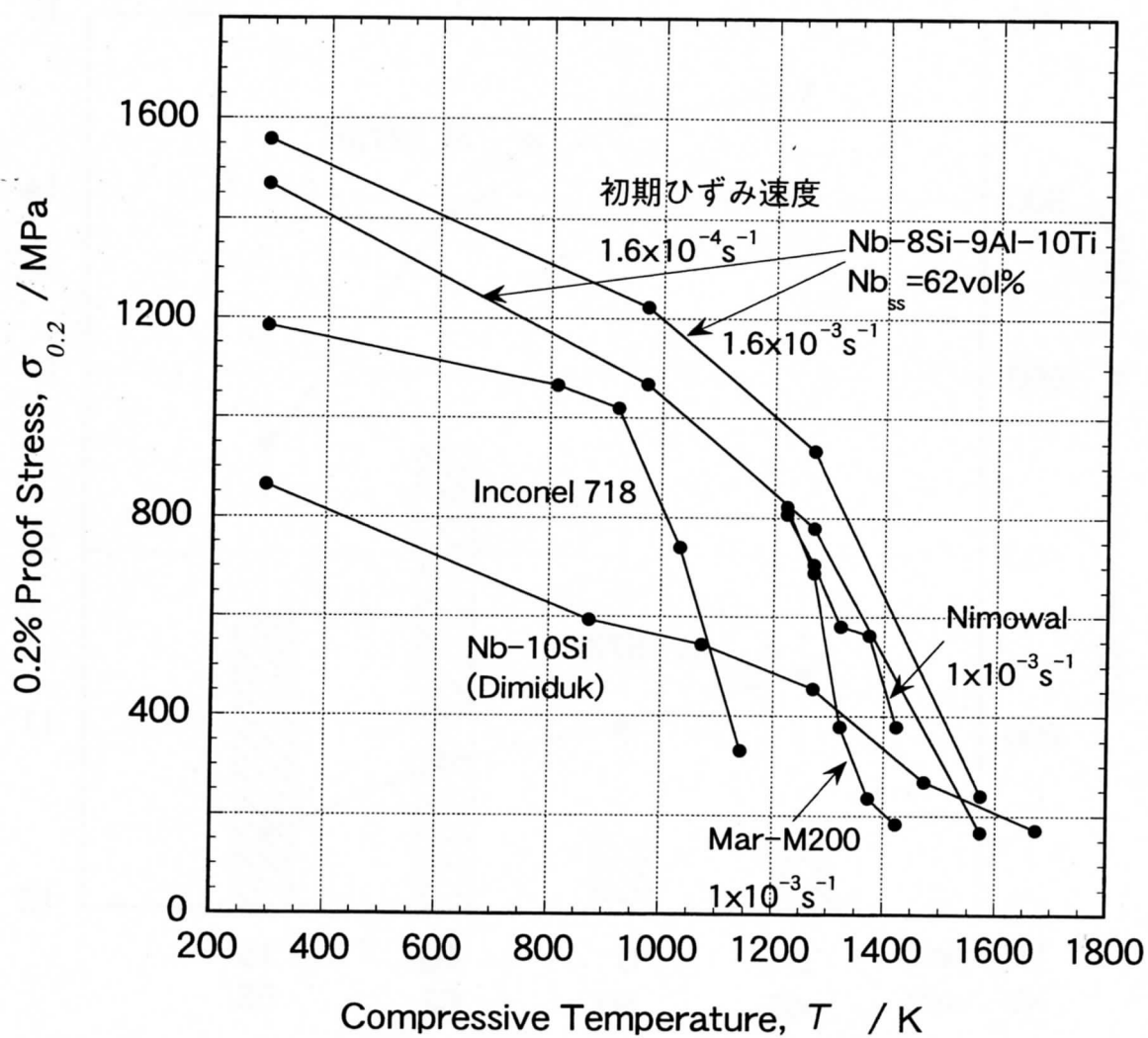


Fig. 5 高温強度のNi基超合金との比較

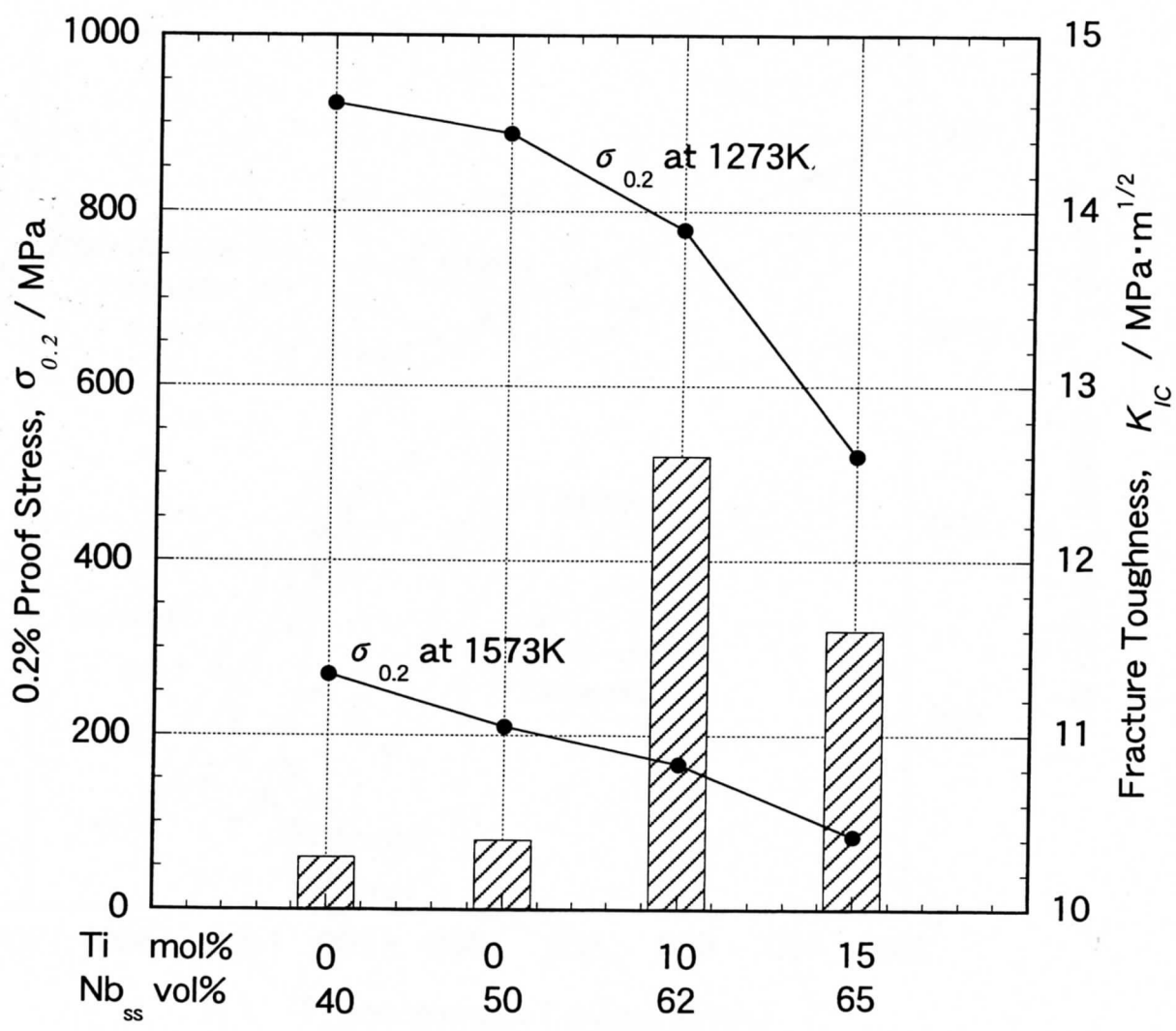


Fig. 6 平面ひずみ破壊靱性値 (K_{IC})と高温強度

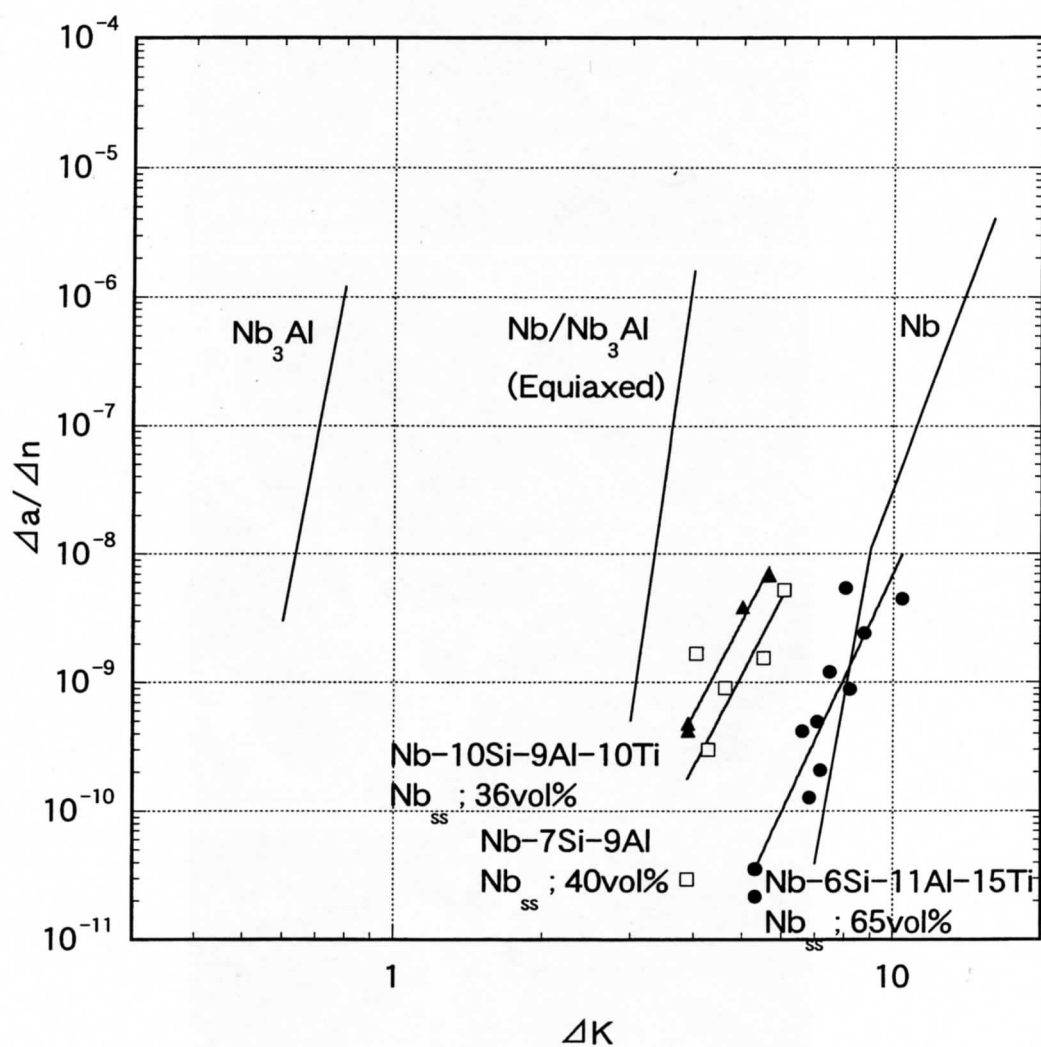


Fig. 7 亀裂進展速度

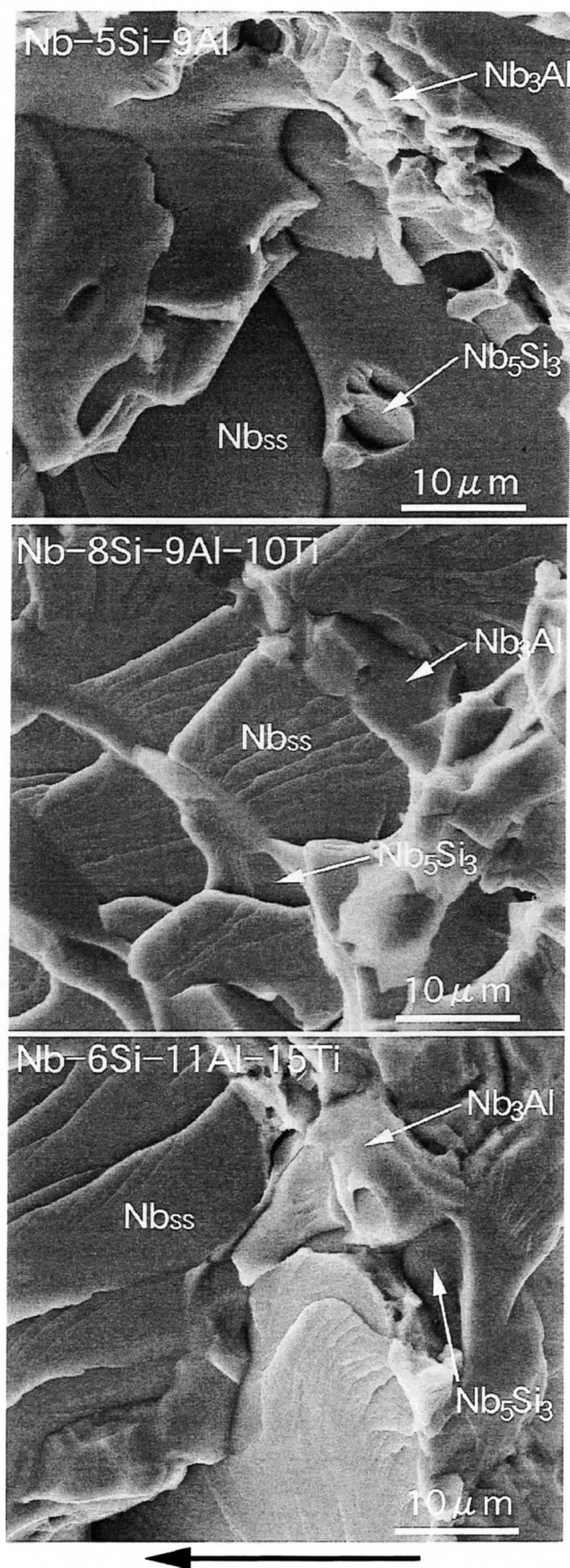


Fig. 8 亀裂進展部の破面. 矢印は亀裂進展方向.

Nb-Si-Al-Ti 複相合金の耐酸化性

概要

Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の耐酸化性に及ぼす Ti 添加量の効果について調べた。大気中等温酸化試験では、Ti 量の増加とともに耐酸化性は著しく改善された。アルゴン+酸素雰囲気での昇温酸化試験では、Ti 無添加の Nb-Si-Al 三元系複相合金は約 1100K 付近に大きな発熱反応を伴う酸化反応があり、1300K 付近にもピークが観察された。Ti 添加量とともにピークは高温側にシフトし、Ti15mol%添加材では二番目のピークは 1550K まで上昇した。Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金に形成される酸化物は、Ti 添加量が多いほど緻密になり、酸素透過能が低くなるとともに、Ti15mol%添加三相合金においては、Ti は母材の粒内および粒界において酸化物を生成し、酸素の侵入を抑えることにより耐酸化性が改善されることがわかった。

I. 緒言

既存の Ni 基超合金の使用限界温度は Ni の融点に近づいており、それ以上の高温での使用に耐える高温構造材料として、高融点金属、高融点金属間化合物が有力な候補材料として考えられている⁽¹⁾。特に、密度が小さいことを考慮すると Nb を基本とした高温構造材料の開発が望まれる。融点に差がなければ合金よりも金属間化合物の方が高温強度特性が期待できることから、Nb₃Al, Cr₂Nb, MoSi₂ といった高融点金属間化合物の研究も近年活発に行われてきた⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。しかし、これらに共通の問題は基本的に脆性材料であるということである。そのため、延性な高融点金属、とくに Nb との複合化による ductile phase toughening を期待した複相合金の研究が多く行われてきた⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾。

ところで、高温構造材料に必要な要件としては、高温強度は勿論であるが、使用する高温において組織が安定であること、熱履歴や使用上の負荷に対し靱性が十分であること、さらに高温での環境に耐えること、とくに耐酸化性が十分であることがあげられる。すなわち、複数の機能が高次に調和するよう合金

設計と組織制御がなされねばならない。ductile phase toughening を期待した複相合金の研究においても、靱性は向上しても、延性相である高融点金属の耐酸化性に問題がある場合、あるいは、高温での組織の安定性に問題がある場合などがある。

特に、ductile phase toughening を期待した高融点金属間化合物基複相合金の研究において想定される延性相は融点の点から高融点金属ということになるが、Nb をはじめとする多くの高融点金属は耐酸化性が極めて悪い。これは基本的に、Nb への酸素の固溶限が大きいとともに酸素の拡散速度が速く、しかも、緻密な耐酸化皮膜 Al_2O_3 の形成が期待される Al の Nb 中での拡散速度が遅いことに起因している⁽⁸⁾。最近、Ti の多量添加、あるいは Si および Al の多量添加によって耐酸化性の改善を試みる例もあるが⁽⁹⁾、これらの元素の多量添加は室温靱性や高温強度といった特徴を失わせる結果にもなる。

最近、筆者らは Nb-Si-Al 三元系複相合金において、Nb-Al および Nb-Si 二元系複相合金に比べ、Nb 固溶体(Nb_{ss})+ Nb_3Al + Nb_5Si_3 三相合金の室温靱性と高温強度が高くなり、しかも、Ti 添加によって室温靱性と高温強度がさらに改善されることを示した⁽¹⁰⁾。Nb-Al 系への Si と Ti の同時添加は耐酸化性の改善が期待できる合金系である⁽¹¹⁾。そこで、本論文では、Nb-Si-Al-Ti 四元系における、 Nb_{ss} + Nb_3Al + Nb_5Si_3 三相合金の耐酸化性に及ぼす Ti 添加の効果を調べることを目的としている。

II. 実験方法

Fig. 1 は Nb-Si-Al-Ti 四元系における Nb_{ss} + Nb_3Al + Nb_5Si_3 三相域の存在域を示している。Fig. 1 中に目標組成で示したように、機械試験に供した試料は Nb_{ss} + Nb_3Al + Nb_5Si_3 三相域で、 Nb_{ss} の体積分率が 70% および 50% となり、しかも Nb_3Al と Nb_5Si_3 の体積分率比が 3:1 となるようにした。多量の Ti 添加は合金の融点を下げ、ひいては高温強度の低下につながることもから、本実験では、Ti 添加量を 0, 10 および 15mol% とした。また、参考のために Nb-Si および Nb-Al 二元系で Nb_{ss} の体積分率が 50% となる組成の合金を選定した。所望の組成となるボタンインゴットをアルゴン雰囲気中のアーク溶解によって作成し、 1×10^{-3} Pa 以下の真空中で 1873K の温度で 360ks 均質化熱処理し、

試験供試材とした。なお、参考資料として取り上げた、Nb-Si および Nb-Al 二元系合金は、2073K、3 時間の溶体化熱処理を行い、1873K にて約 70%の恒温鍛造後、最終的に 2073K、48 時間の再結晶化熱処理を行った。均質化熱処理あるいは再結晶化熱処理後の試料の組織と各相の組成を光学顕微鏡、SEM(scanning electron microscopy)および EPMA(electron probe micro analyzer)で調べた。

酸化試験は 1273K および 1473K にて、100 時間までの大気中の等温酸化試験を行い、その重量変化を調査した。また、TG-DTA にて、アルゴン+酸素雰囲気中の等温酸化試験および昇温酸化試験を行った。大気中酸化試験は、4mm x 4mm x 10mm の角柱試験片を #1200 番まで研磨し、1, 2, 4, 24, 50 および 100 時間後に重量変化を調べた。TG-DTA による酸化試験は、試験片寸法 2 mm x 2 mm x 5 mm の角柱試験片を用い、昇温試験では昇温速度毎分 10K で 1623K までアルゴン：酸素=4：1 の雰囲気中で、また等温酸化試験は 1273K, 1473K および 1573K にてアルゴン：酸素=4：1 の雰囲気で行った。試験後、X 線回折および EPMA により、酸化物および反応生成物の構造と組成を調査した。

Ⅲ. 実験結果

Table 1 に本実験で用いた試料の構成相と EPMA 分析結果を、Fig. 2 に本実験で調べた、Ti 添加 Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の組織を示している。いずれの試料も、Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ の三相組織となっているが、初晶 Nb_{ss} のまわりを高融点金属間化合物が取り囲んでおり、また、Nb_{ss} 内部にも高融点金属間化合物の分散が見られる。Nb-6Si-11Al-15Ti は Nb_{ss} 量が多いが、粒界に沿って化合物相が連なっている。また、Nb-Si 二元系および Nb-Al 二元系の組織も示している。いずれの合金も黒く見える相は Nb₅Si₃、白く見える相は Nb_{ss} である。濃灰色に見える相は試料 E では Nb₃Si であるが、他の複相合金では Nb₃Al である。いずれの複相合金も概ね等軸粒からなっている。Nb-Si 二元系は 1873K の平衡では Nb_{ss} と Nb₅Si₃ の二相となるはずであるが、Nb₃Si との三相となった。これは、2073K での溶体化熱処理時の Nb₃Si が残存したものと考えられる。

Fig. 3 に Nb-Si-Al 三元系複相合金と Nb-Si および Nb-Al 二元系複相合金の 4 時間までの大気中等温酸化試験の結果を比較して示している。Nb-10.1Si と Nb-17.3Al では構成する Nb_{ss} 相中の Si あるいは Al 量が 0.9mol% と 11.4mol% と大きく異なり、Nb-17.3Al の重量増加の方が小さい。Nb-Si-Al 三元系では、Si と Al の同時添加の効果はみられず、Nb-5Si-9Al では、Nb-10.1Si よりも、Nb_{ss} の体積分率も小さく、Nb_{ss} 中の Si+Al 量も多いにも関わらず、Nb-10.1Si と同程度の重量増加であった。Nb-Si-Al 三元系で Nb_{ss} の体積分率の効果と比較すると、Nb_{ss} の体積分率の小さい方が重量増加が小さく、Nb_{ss} の耐酸化性が複相合金の耐酸化性を律速していることが推察できる。

Fig. 4 は、大気中にて 1273K 100 時間の等温酸化試験を行い、Nb-Si-Al-Ti 四元系 Nb_{ss}+Nb₃Al+Nb₅Si₃ 三相合金の耐酸化性に対する Ti 添加の効果を調べたものである。比較のため、Fig. 3 に示した Nb-Si-Al 三元系である Nb-5Si-9Al 複相合金の結果も示している。いずれの試料も、酸化とともに重量増加を示し、Ti 添加量が多いほど重量増加は少ない。また、Ti10mol% 添加材に明瞭にみられるように、Nb_{ss} の体積分率が低い方が重量増加は小さい。Nb-6Si-11Al-15Ti 合金では 1473K 100 時間の大気中等温酸化試験も行ったが、長時間側では、1273K よりも重量増加は小さい。大気中 1273K 100 時間の等温酸化試験後の、酸化による母材の損失量は市販の Nb 合金に比べ格段に優れているが、Ni 基超合金の約 10 倍程度であった。

Fig. 5 は Ti15mol% 添加材である Nb-8Si-11Al-15Ti 複相合金の 1273K24 時間および Nb-6Si-11Al-15Ti 複相合金の 1473K24 時間大気中等温酸化試験後の外観を比較したものである。いずれも、空冷時に酸化物が剥離しているが、200K 高温での酸化試験にも関わらず、Nb-6Si-11Al-15Ti 複相合金の酸化物の方が薄くなっている。

Fig. 6 は Nb-6Si-11Al-15Ti 複相合金のアルゴン+酸素雰囲気と大気中での等温酸化試験の結果を比較したものである。1273K と 1473K の結果を比較すると大気中等温酸化試験に比べアルゴン+酸素雰囲気中での等温酸化試験結果の方が重量増加が大きくなっていることがわかる。また、1273K と 1473K の結果を比較すると、雰囲気に関わらず、1473K よりも 1273K の方が直線的な重量増加傾向を示しており、大気中等温酸化試験では 20 時間の酸化試験で増加重量が逆転している。Fig.4 でも示したように、長時間酸化試験では、雰囲気に関わらず 1473K よりも 1273K での酸化の方が重量増加が大きくなること

を示唆している。また、1573K でのアルゴン+酸素雰囲気中での等温酸化試験の結果も示したが、1573K では放物線則を示すにも関わらず、遙かに重量増加が大きい。

Fig. 7 は Nb-8Si-9Al-10Ti 複相合金の 1273K と 1473K でのアルゴン+酸素雰囲気中および大気中等温酸化試験の結果を示したものである。試験温度 1473K では、試験中にすべての母材が酸化物へと反応し、重量増加は 10 時間にみたく飽和している。回帰曲線からわかるように、この複相合金では試験温度および試験雰囲気に関わらず、直線的な酸化挙動を示している。

Fig. 8 および Fig. 9 に昇温酸化試験の結果を示している。試験雰囲気はアルゴン:酸素=4:1 である。いずれの試験片においても DTA 曲線と DTG 曲線で現れるピークは対応している。Ti 無添加の Nb-5Si-9Al は 1100K を超えたところで酸化反応による大きな発熱反応のピークを示しており、1300K 付近にもう一つの反応ピークが観察される。これらのピークに対応した温度で重量増加の大きな速度変化が観察される。これに対し、Ti10mol%添加材である Nb-8Si-9Al-10Ti では、やはり二つのピークがみられ二番目のピークはやや低温側へ移るが、最初のピークは 1150K 付近とやや高温側にシフトしている。DTA の発熱量、DTG の重量変化量とも、単位軸を変えて示したように、その変化量は Nb-5Si-9Al に比べると小さい。Ti15mol%添加材である Nb-6Si-11Al-15Ti になると、最初のピークは 1150K 付近と変わらないが、二番目のピークが 1550K 付近まで高温側にシフトしている。DTG 曲線では、最初のピークに比べ二番目のピークが大きく、Fig. 6 の 1573K での大きな重量増加を裏付けている。

IV. 考察

以上みてきたように、明らかに Ti 添加により耐酸化性は改善された。緒言で述べたように、Nb の耐酸化性の悪さは、Nb への酸素の固溶限が大きいとともに酸素の拡散速度が速く、しかも、緻密な耐酸化皮膜の形成が難しいことによる。本論文では、まず、形成される酸化物に対する Ti 添加の効果、次に酸素の浸透に対する Ti 添加の効果を考察する。

Fig. 10 は、1273K および 1473K にて、大気中 2 時間の等温酸化試験後の

酸化物の SEM による反射電子像である。いずれの試料も濃淡で示される 2 相からなっているが、これは Si 量の違いによる組成像である。1273K、2 時間の等温酸化後の酸化物はいずれの試料も酸化の進行方向に垂直に欠陥が走っているが、Ti 量の違いによって欠陥の大きさが異なっている。すなわち、Ti 添加量が多いほど形成される欠陥は小さく、緻密な酸化物となっている。さらに、1473K、2 時間の等温酸化試験で形成された酸化物は、欠陥の形状が球形で、明らかに、1273K の酸化試験で形成された酸化物よりも緻密である。

以上のような、形成された酸化物の緻密さは、等温酸化試験における重量増加に対応しており、緻密な酸化物が形成される酸化条件ほど、酸素の透過能が小さく、そのため酸化による重量増加も小さくなっている。Fig. 11 は 1273K 長時間大気中等温酸化試験後に形成された酸化物の X 線回折結果である。Nb-10.1Si では Nb_2O_5 の回折ピークしか観察されないが、Al が添加されると、ルチルタイプの AlNbO_4 のピークが観察されるようになる。さらに、Ti 添加量の増加とともに、 $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ のピークが観察される。しかしこれらのピーク位置は近く、その違いは明瞭ではないが、Ti 添加により、形成される酸化物の違いおよび同じ系の酸化物であってもその組成の違いにより酸化物の緻密さに違いが現れ、その結果、緻密な酸化物が形成されるものほど耐酸化性が向上したものと考えられる。

Fig. 10 に示したように、本実験試料に形成される酸化物は欠陥が多く、酸素は酸化物を透過して母材へと至る。Fig. 12 は酸化物と接する母材の反射電子像である。三元系の Nb-5Si-9Al は明瞭な反応層（酸素の浸透層）は見受けられないが、Ti10mol%および 15mol%添加材には明瞭な反応層が形成されている。酸素の浸透により、反射電子像では黒く見えている。Fig. 13 はこの Nb-6Si-11Al-15Ti の反応層とさらに内側の母材中心層の 1273K、100h 大気中等温酸化試験後の X 線回折結果である。いずれも基本的に酸化試験前の Nb、 Nb_3Al および Nb_5Si_3 のピークからなっている。反応層ではピークの高さが小さくなり、ピークの位置も多少シフトしているが、構造に変化はない。

Fig. 12 の反応層をさらに高倍率で観察したのが Fig. 14 である。反射電子像では、いずれの試料も粒界に黒い層が形成されている。Table 2 に酸化前の各相の組成とともに酸化後の各相の組成および Fig. 14 中に記号で示した黒い粒界および粒子の EPMA 分析結果をまとめて示した。Table 2 にまとめた Nb-5Si-9Al の各相の酸化後の分析結果は、この EPMA の定量性からすると（酸化

前の母材の酸素量も約 4mol%と測定され、定量性には問題がある。) ほとんど酸素量は増加していない。これに対し、Ti 添加量が 10mol%, 15mol%と増加するにつれ、酸化後の各相の酸素量は次第に増加している。同じ Nb-6Si-11Al-15Ti では、酸化試験温度の違いは大きく現れなかった。各相の違いをみると、Nb_{ss} の酸素濃度が最も高く Nb₃Al が続き、Nb₅Si₃ の酸素濃度は酸化試験後も低い値となっている。これら酸化後の各相の組成を酸素を除いた Nb-Si-Al-Ti の組成比でまとめると、ほぼ酸化試験前の組成比と同じとなり特に優先的に酸化された元素は見受けられない。しかし、Nb-6Si-11Al-15Ti の 1473K での酸化試験後の試料のみは、酸素を除いた Nb-Si-Al-Ti の組成比に換算すると Ti 量が減少しており酸化により Ti が消耗していることがわかる。Nb-5Si-9Al と Nb-8Si-9Al-10Ti の黒い粒界部では酸素量が多くなっており、粒内よりも酸素濃度が高いことを示している。Ti 15mol% 添加材になると酸素濃度とともに Ti 濃度が粒界部で高くなっている。1273K の酸化での黒い粒子には明瞭に現れなかったが、黒い粒界部および黒い粒子が Ti 濃度の高い酸化物であることを示唆している。これらの粒子および粒界は極めて領域が狭く定量性は求められないことから、X線像によるマッピングを行った。

Fig. 15 は Nb-6Si-11Al-15Ti の 1273K 100 時間大気中等温酸化試験後の反応層と母材中心層の界面部近傍の組織を組成像と X線像で示している。1273K 100 時間大気中等温酸化試験によって、中心層の組織が変化し、黒い粒子が Nb_{ss} 内に分散している。O の X線像から酸素侵入による反応層の形成と界面の位置が明瞭にわかる。Si および Al は酸化前の各相の組成を引き継いでいるが、Ti の X線像は黒い分散粒子に対応し、黒い粒子が Ti の内部酸化によるものであることがわかる。Fig. 16 は Nb-6Si-11Al-15Ti の 1473K 2 時間大気中等温酸化試験後の結果である。Ti の X線像から明瞭にわかるように、1473K の酸化試験になると、反応層の粒界においても Ti 濃度が高くなっている。O の X線像も同じ粒界部で酸素濃度が高いことを示しており、粒界部で Ti の酸化が進んでいることがわかる。

以上のことから、Ti は侵入酸素をトラップする効果があり、浸透する酸素を内部酸化によって抑え、このことが Ti 添加による耐酸化性向上をもたらした一因と考えられる。ところで、酸素の拡散は粒内より粒界での方が速いと考えられる。Ti 無添加あるいは 10mol%程度では酸素は主に粒界を通して浸透するとともに直ちに酸化物を形成して酸化が進行する。従って、反応層の形成も弱

い。Ti が 15mol% となると、内部酸化によって反応層が形成されるように酸素の浸透を抑える。酸素の浸透を抑えるには、拡散速度の速い粒界で酸素をトラップする必要があるが、粒界で Ti の内部酸化がおこるためには、Ti もまた粒界部に拡散する必要がある。長時間大気酸化試験で 1473K の方が 1273K より重量変化が小さかったのは、1473K の方が Ti の拡散が速く粒界での酸化物形成により、酸素の粒界での侵入を抑制する効果が 1273K より強かったためであると推察される。

V. 結論

1. Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金の耐酸化性は、Ti 量の増加とともに著しく改善される。
2. Nb-Si-Al 三元系複相合金の昇温酸化試験では、約 1100K 付近と 1300K 付近にピークが観察された。Ti 添加量とともにピークは高温側にシフトし、Ti15mol% 添加材では二番目のピークは 1550K まで上昇した。
3. Nb-Si-Al-Ti 四元系複相合金に形成される酸化物は、Ti 添加量が多いほど緻密になり、酸素透過能が低くなる
4. 15mol%Ti 添加三相合金において、Ti は母材の粒内および粒界において酸化物を生成し、酸素の侵入を抑える。

文献

1. D.M.Dimiduk, M.G.Mendiratta and P.R.Subramanian : Structural Intermetallics, ed. by R.Darolia, J.J.Lawandowski, C.T.Liu, P.L.Martin, D.B.Miracle and M.V.Nathal, The Minerals, Metals & Materials Society, (1993), 619-630.
2. Y.Murayama, S.Hanada and K.Obara : Materials Trans., JIM, 37(1996), 1388-1396.
3. M.Yoshida and T. Takasugi : High-Temperature Ordered Intermetallic Alloys VI, Materials Research Society(Pittsburgh), (1995), 1395-1400.

4. K.Hagihara, T.Nakano and Y.Umakoshi : Scripta Materialia, 38(1998), 471-476.
5. C.D.Bencher, A.Sakaide, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Metal.Trans.A, 26A(1995), 2027-2033.
6. D.R.Bloyer, K.T.V.Rao and R.O.Ritchie : Mater. Sci. Eng., A216(1996), 80-90.
7. R.Gnanamoorthy and S.Hanada : Scripta Materialia, 34(1996), 999-1003.
8. Roger A. Perkins and Gerald H. Meier : JOM, August(1990), 17-21.
9. H.Mitsui, H.Habazaki, K.Hashimoto and S.Mrowec : Corrosion Science, 39-1, (1997), 9-26.
10. Y.Murayama and S.Hanada to be published.
11. M.R.Jackson, K.D.Jones, S.C.Huang and L.A.Peluso : Refractory Metals, Extraction, Processing and Applications, edited by Knona C. Liddell, Donald R. Sadoway and Renato G. Bautista, The Minerals, Metals & Materials Society, (1990), 335-346.

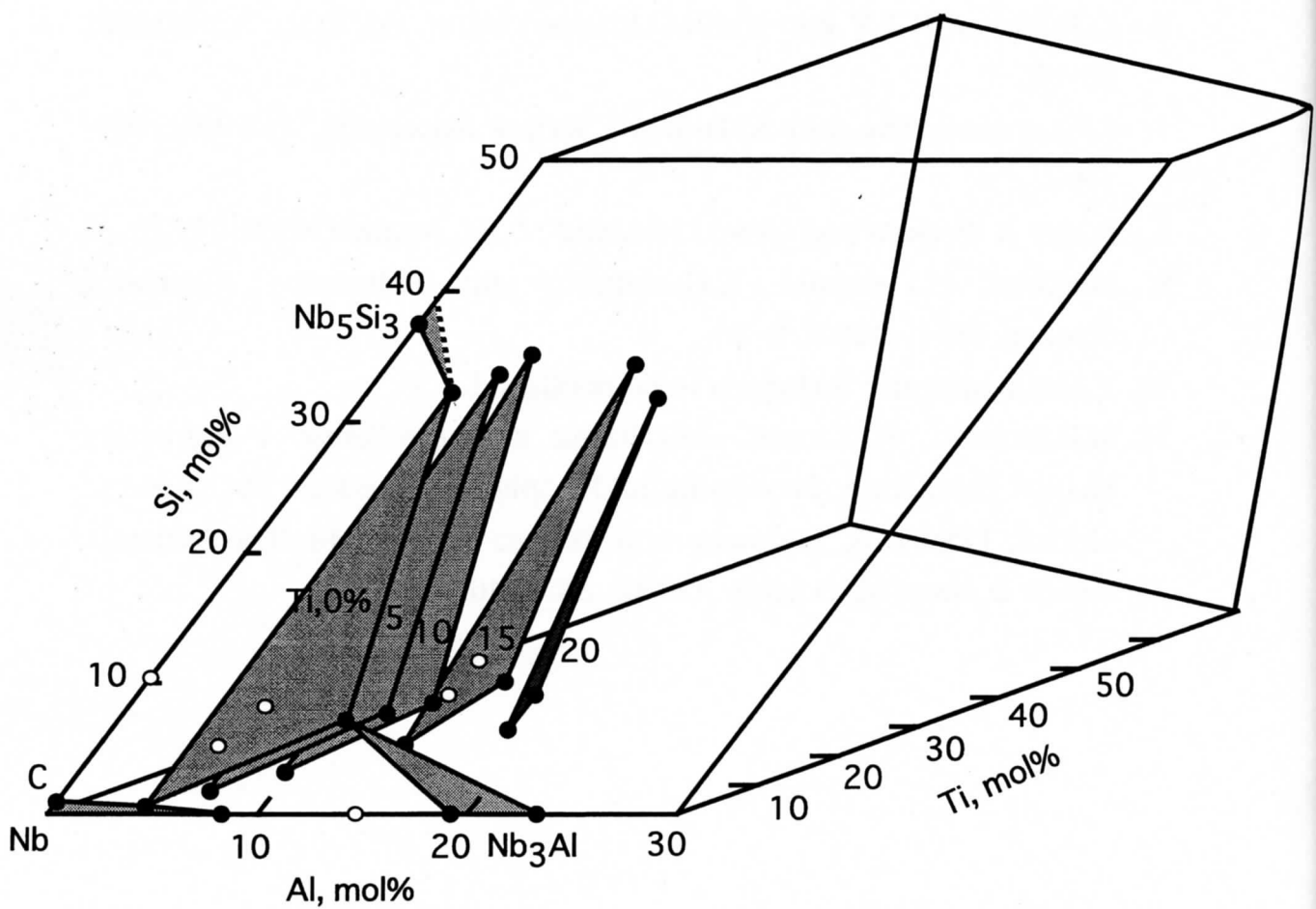


Fig. 1 Nb-Si-Al-Ti 四元系における三相域 (1773K)

Table 1 試料の構成相とEPMAによる分析結果

公称組成 mol%	Nb固溶体 体積分率 vol%	Nb固溶体 (Si+Al)量	相	EPMA分析結果			
				Nb	Si	Al	Ti
Nb-6Si-11Al-15Ti	65	12.3	Nbss	70.7	1.3	11	17
Nb-8Si-11Al-15Ti	58		Nb ₃ Al	67	6.7	14	12.3
			Nb ₅ Si ₃	48.4	29.3	8.5	13.8
Nb-8Si-9Al-10Ti	62	12.8	Nbss	78.7	1.3	8.5	11.5
Nb-10Si-9Al-10Ti	36		Nb ₃ Al	70.9	7.2	12.6	9.3
			Nb ₅ Si ₃	51.3	32.6	5.6	10.5
Nb-5Si-9Al	50	6.4	Nbss	93.6	0.9	5.5	0
Nb-7Si-9Al	40		Nb ₃ Al	80.3	8.2	11.5	0
			Nb ₅ Si ₃	61.4	34.5	4.1	0
Nb-17.3Al	62	11.4	Nbss	88.6	0	11.4	0
			Nb ₃ Al	80.6	0	19.4	0
Nb-10.1Si	61	0.9	Nbss	99.1	0.9	0	0
			Nb ₃ Si	74.5	25.5	0	0
			Nb ₅ Si ₃	61.6	38.4	0	0

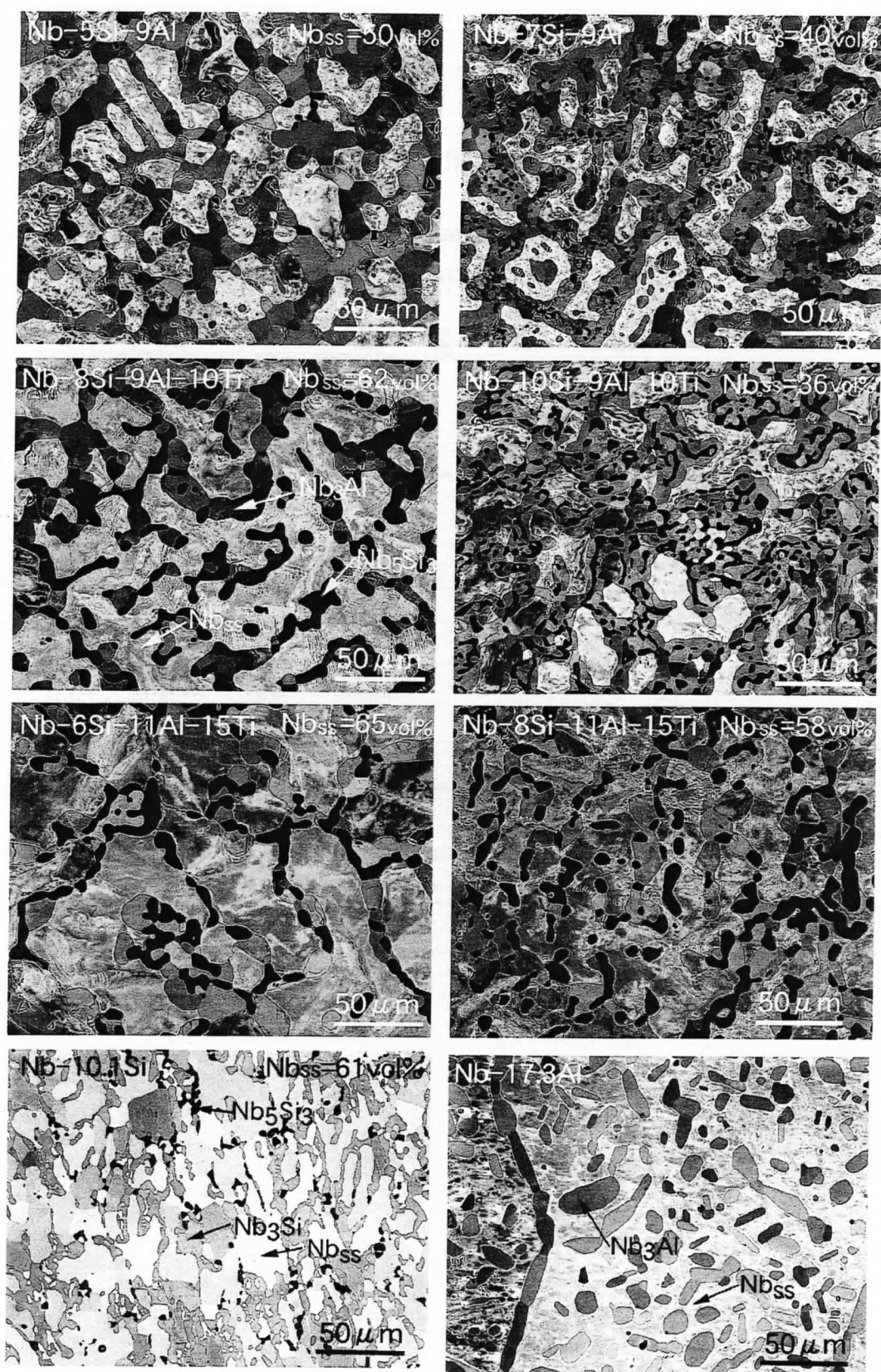


Fig. 2 反射電子像による組織

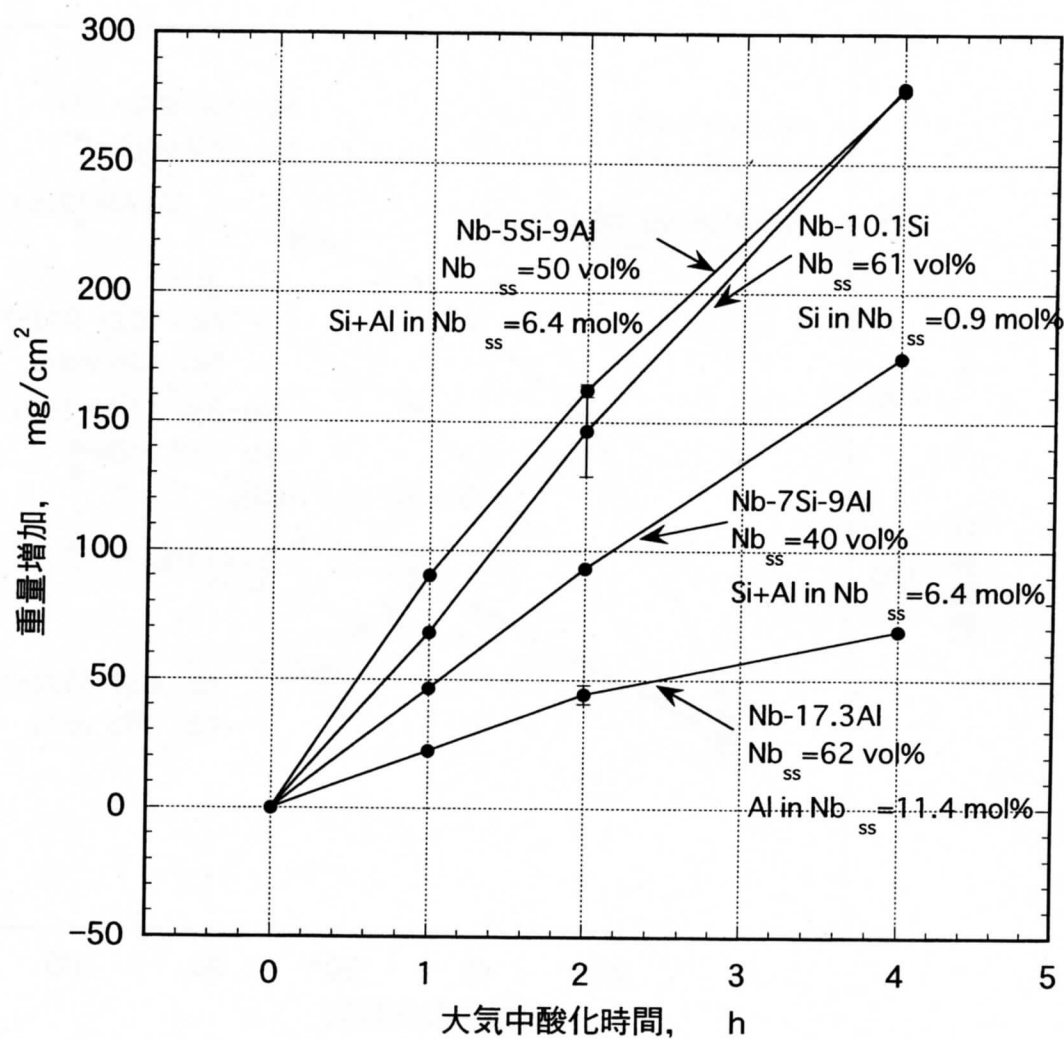


Fig. 3 Nb-Si-Al系複相合金の1273K大氣中等温酸化試験

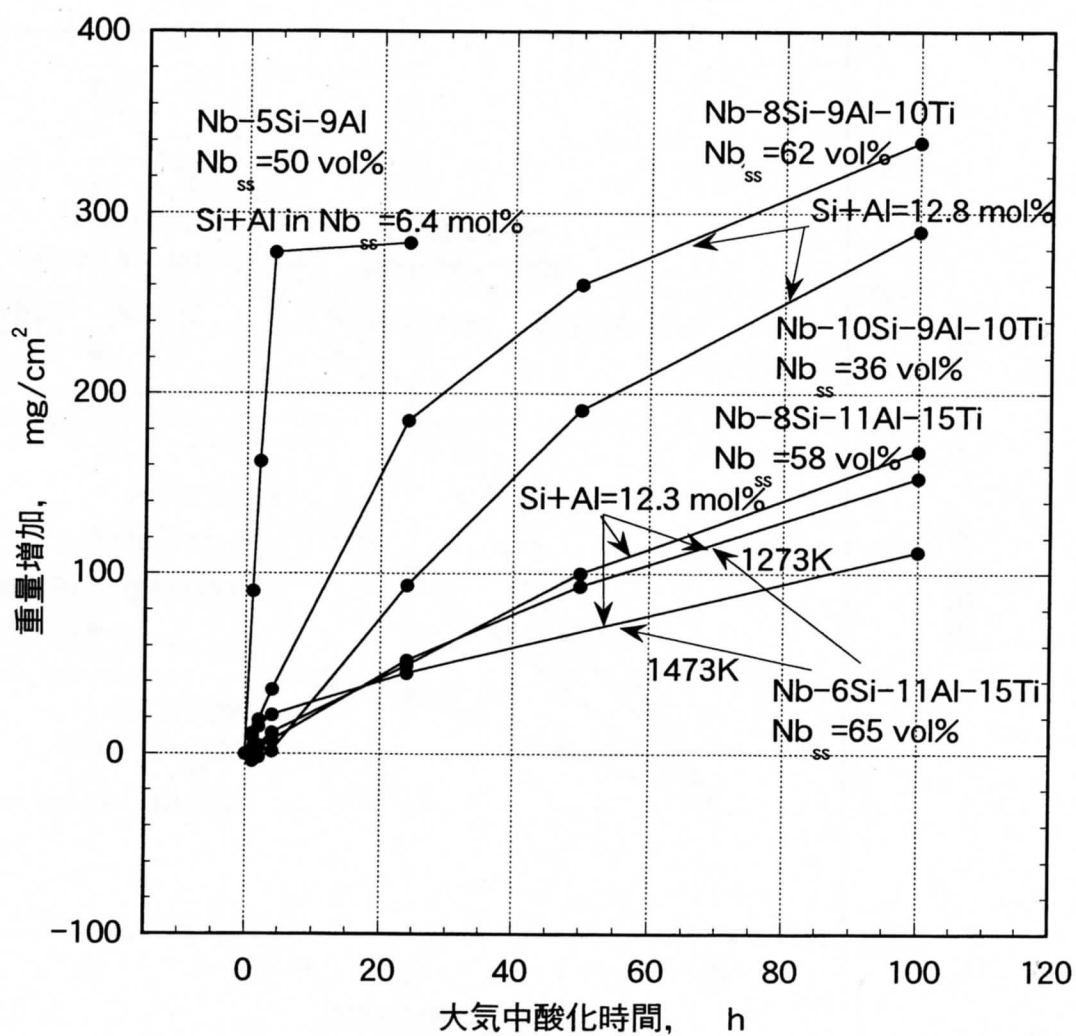


Fig. 4 Nb-Si-Al-Ti系複相合金の大気中等温酸化試験

Nb-8Si-11Al-15Ti
1000°C, 24h

Nb-6Si-11Al-15Ti
1200°C, 24h

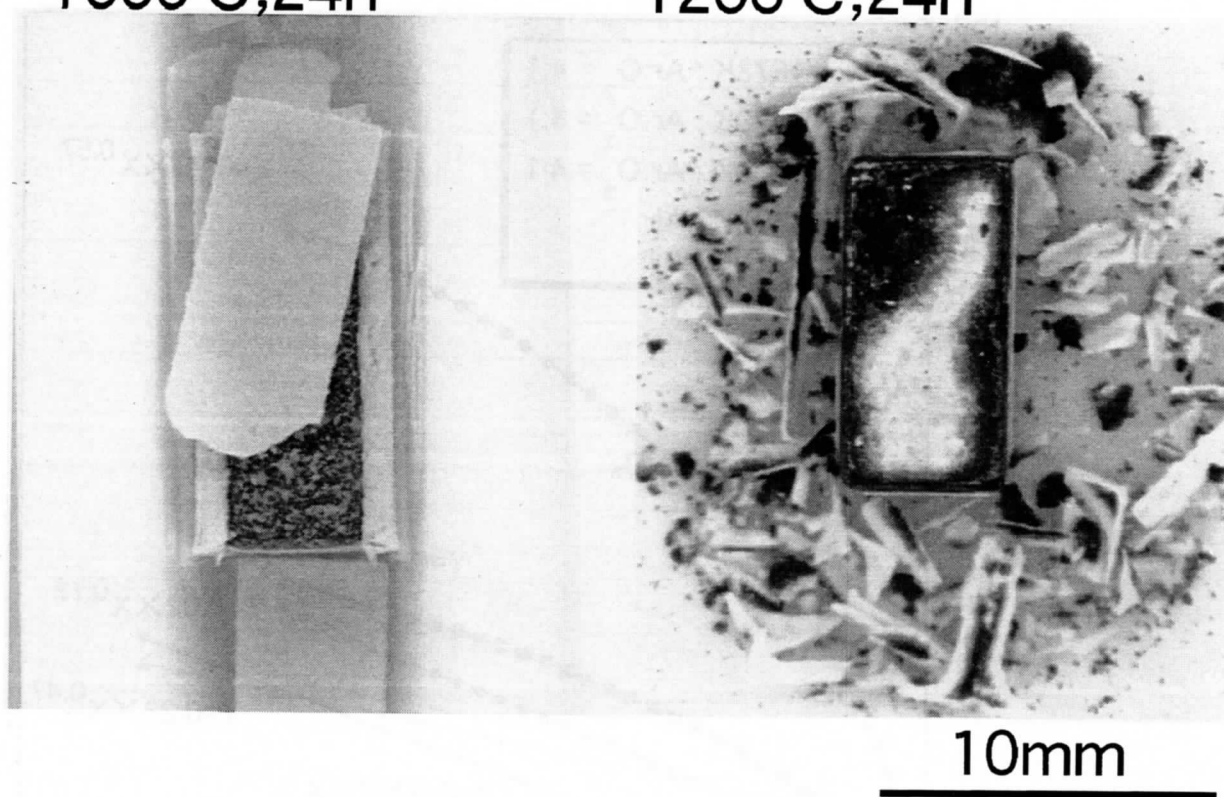


Fig. 5 大気中等温酸化試験後の試験片外観

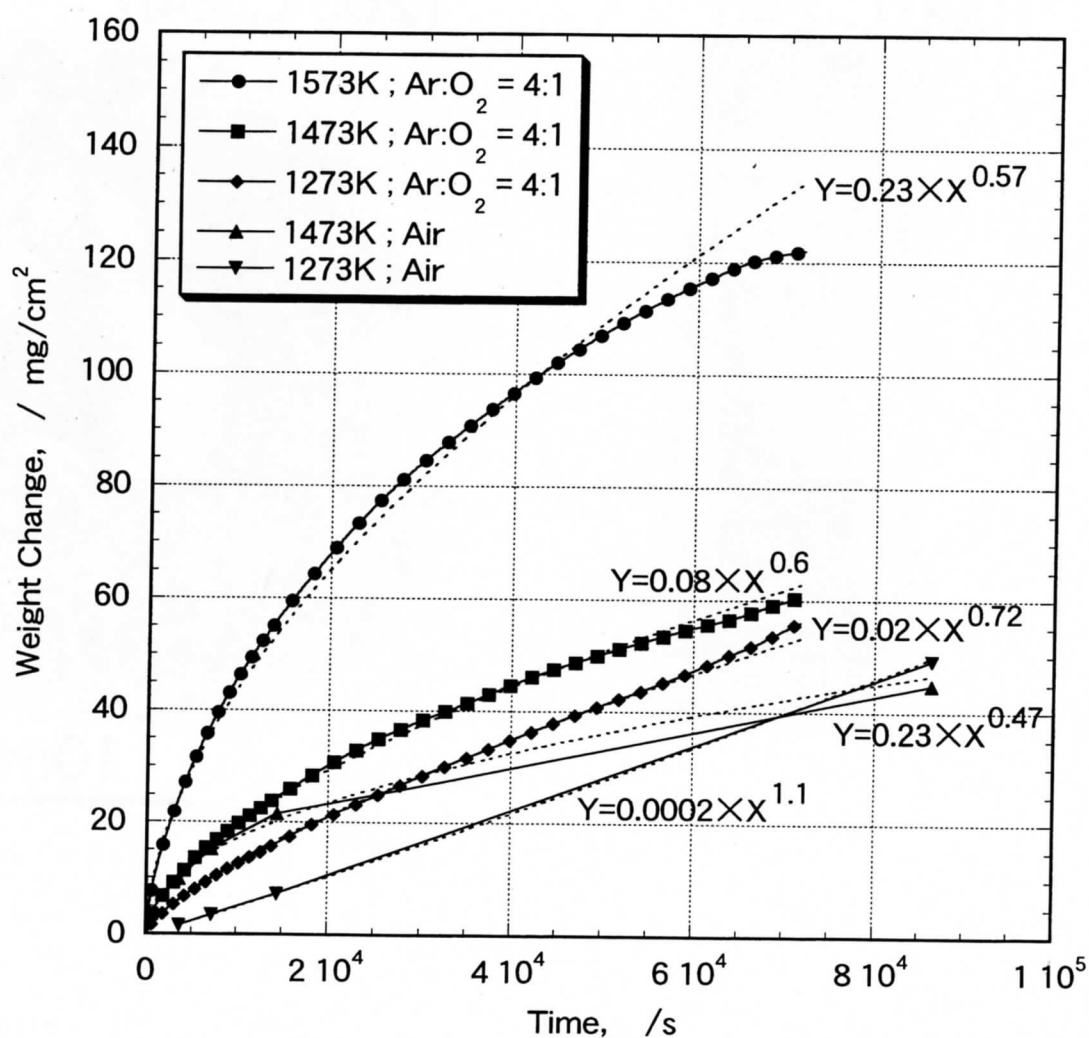


Fig. 6 Nb-6Si-11Al-15Ti複相合金の等温酸化試験

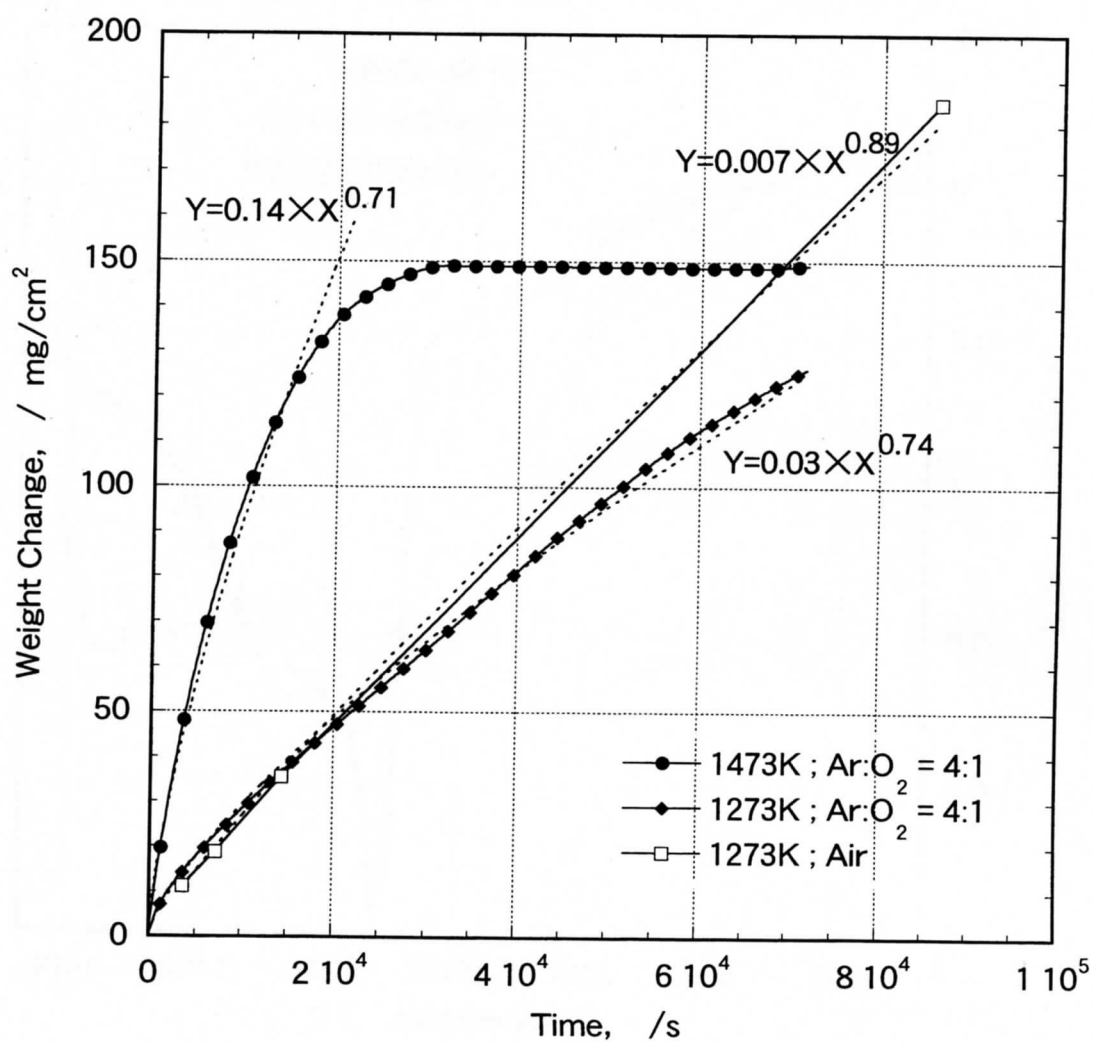


Fig. 7 Nb-8Si-9Al-10Ti複相合金の等温酸化試験

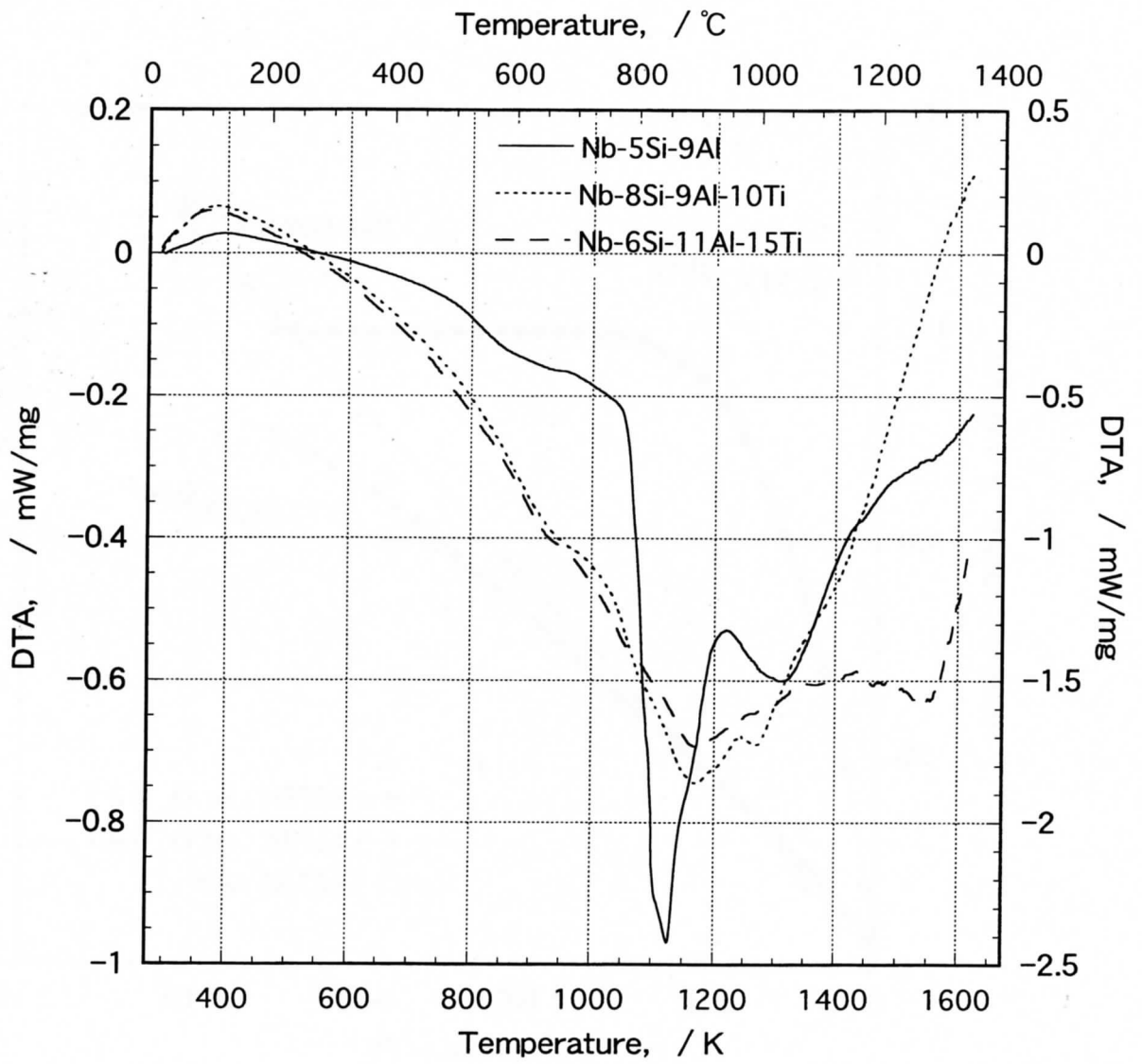


Fig. 8 Nb-Si-Al-Ti系複相合金の昇温試験におけるDTA曲線

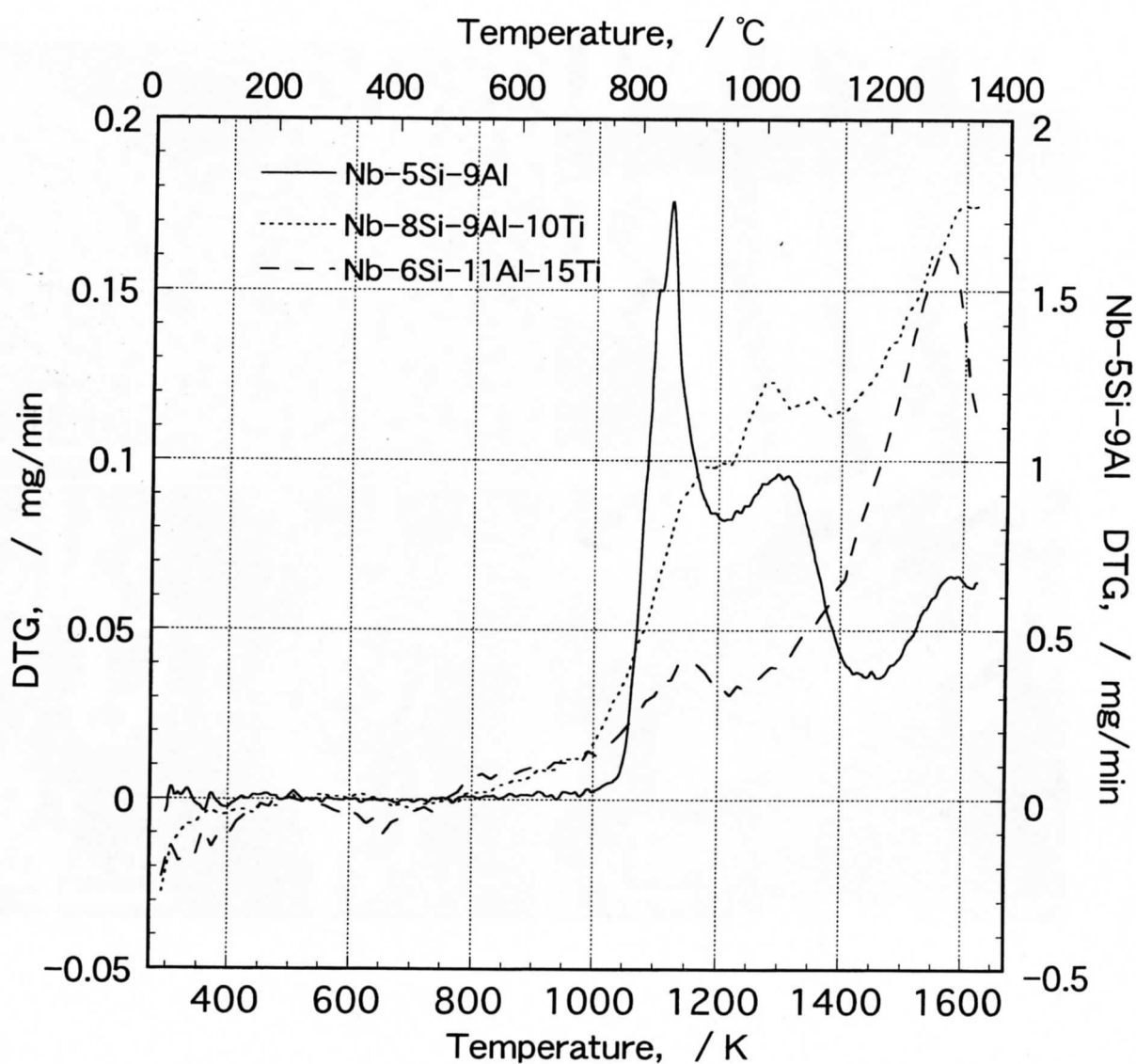


Fig. 9 Nb-Si-Al-Ti系複相合金の昇温試験におけるDTG曲線

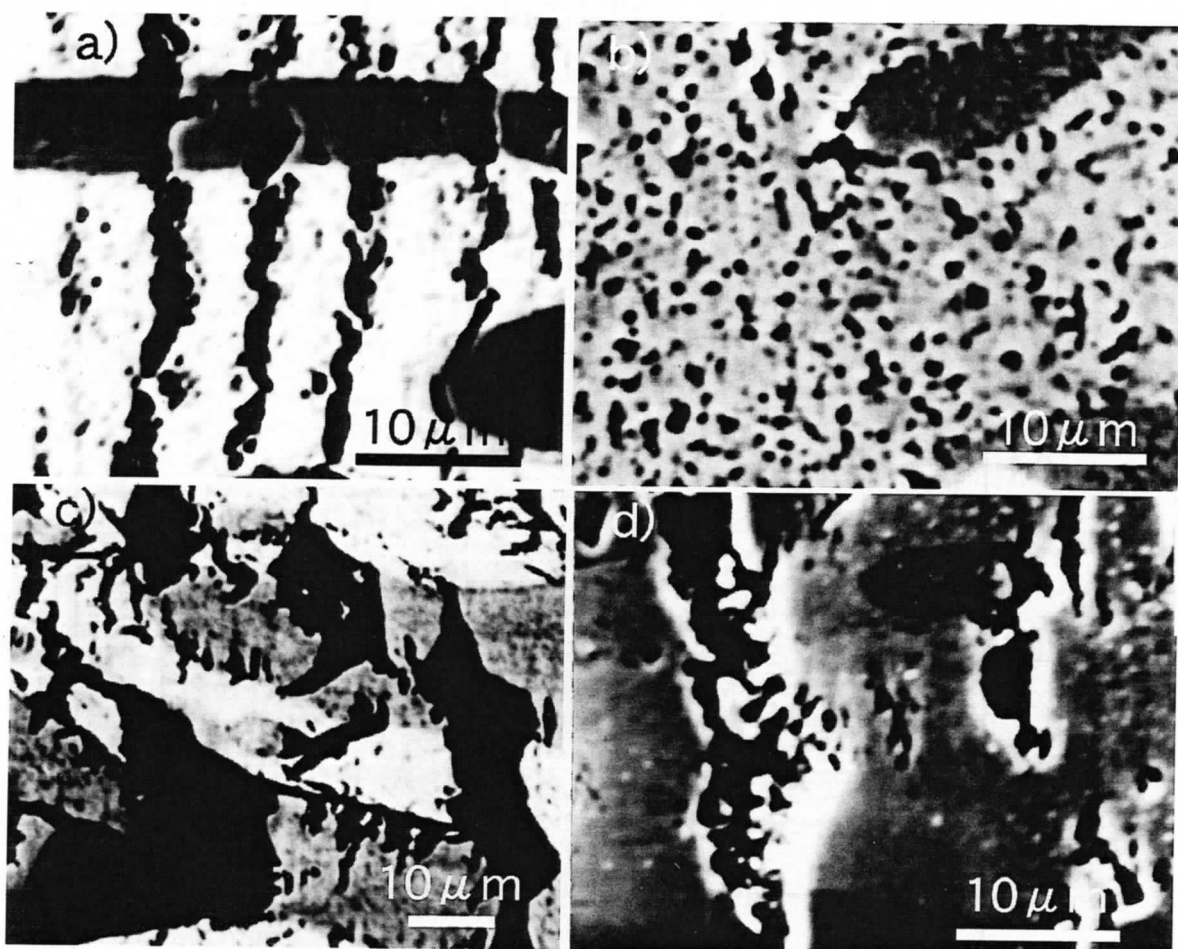


Fig. 10 大気中等温酸化試験後の酸化物層の組織

- a) Nb-6Si-11Al-15Ti, 1273K, 2h
- b) Nb-6Si-11Al-15Ti, 1473K, 2h
- c) Nb-5Si-9Al, 1273K, 2h
- d) Nb-8Si-9Al-10Ti, 1273K, 2h

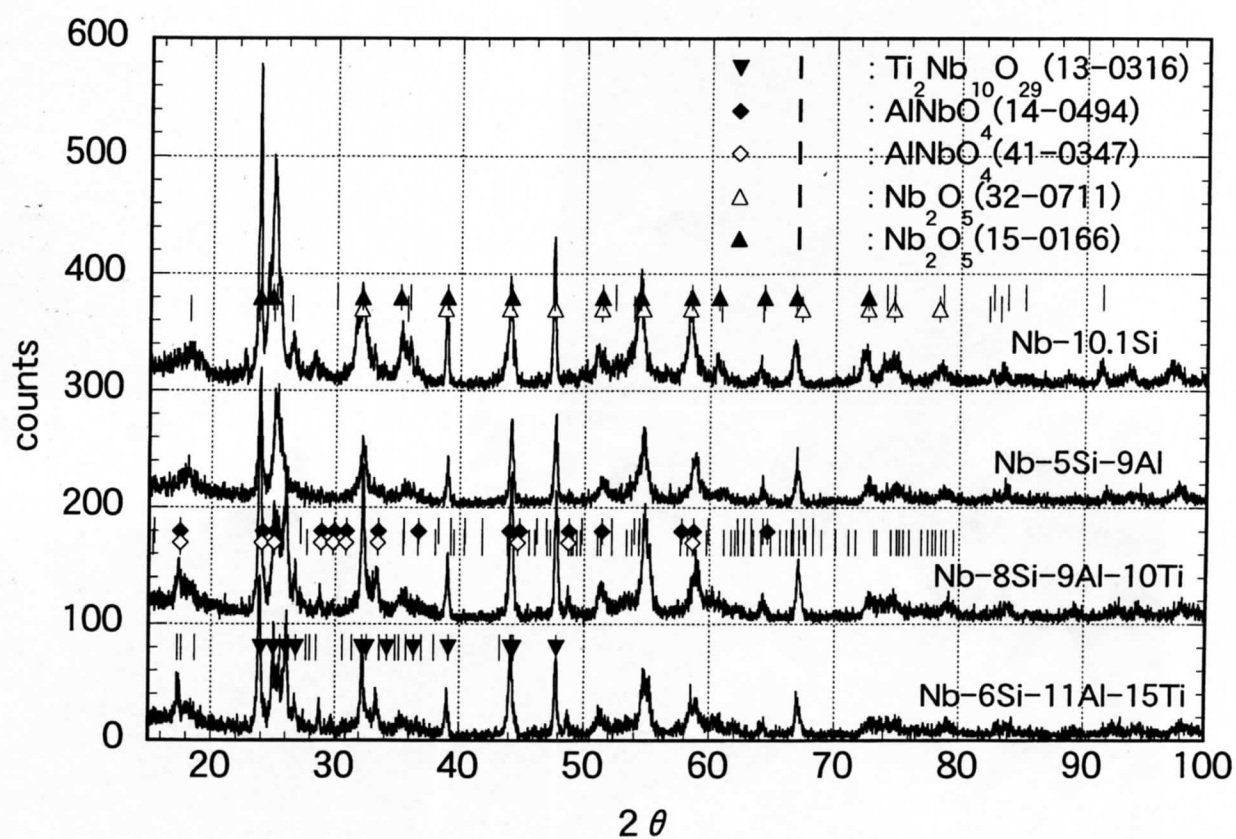


Fig. 11 大気中等温酸化試験後の酸化物のX線回折

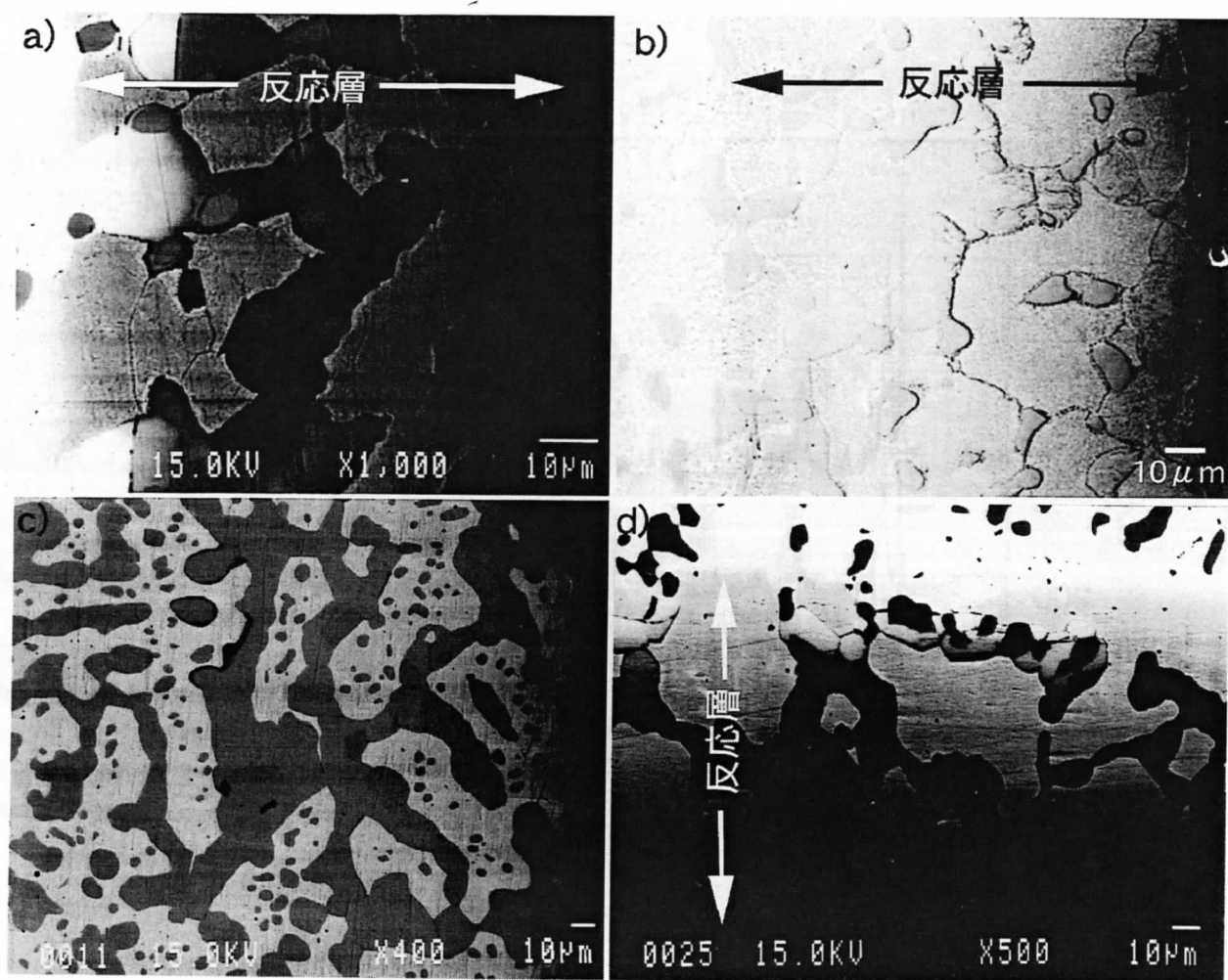


Fig. 12 大氣中等温酸化試験で形成された反応層

- a) Nb-6Si-11Al-15Ti ; 1273K,2h
- b) Nb-6Si-11Al-15Ti ; 1473K,2h
- c) Nb-5Si-9Al ; 1273K,2h
- d) Nb-8Si-9Al-10Ti ; 1273K,2h

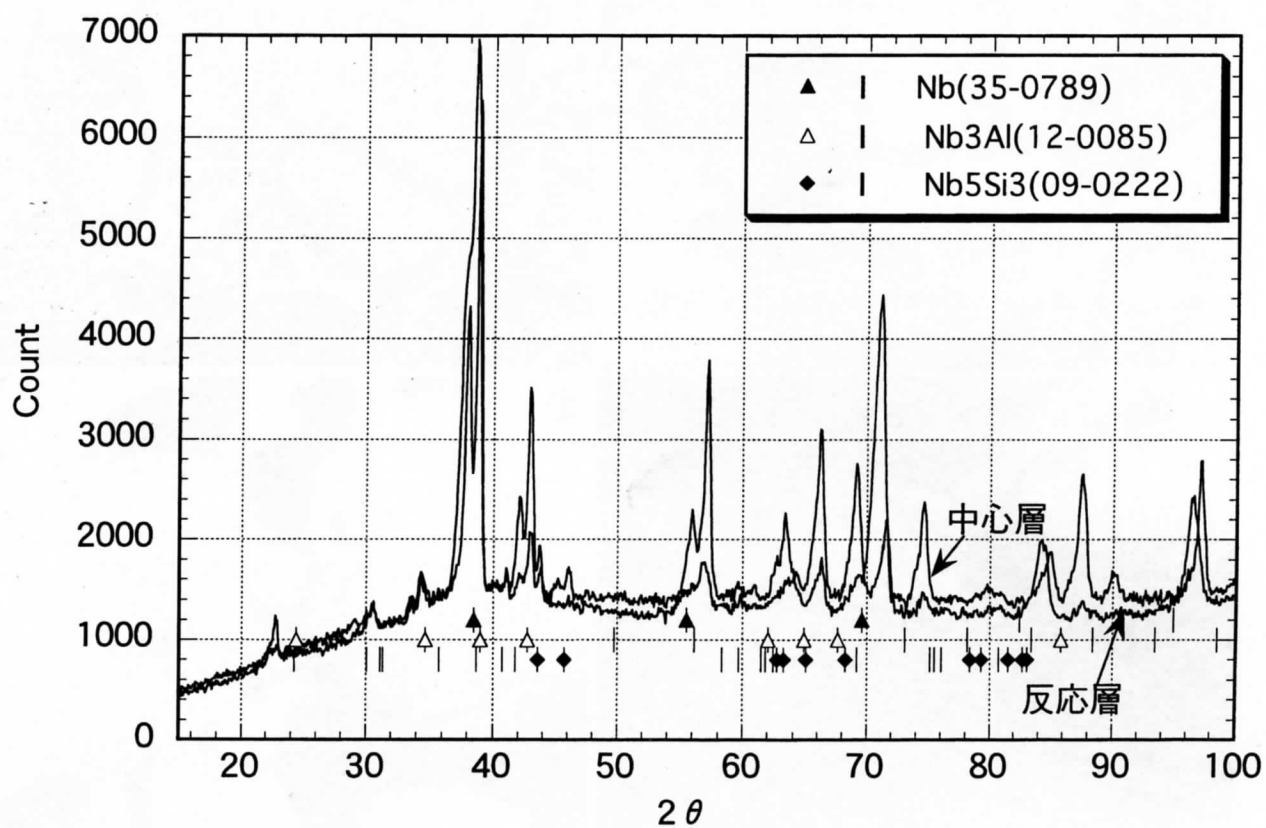


Fig. 13 大気中等温酸化試験後の反応層および中心層のX線回折線

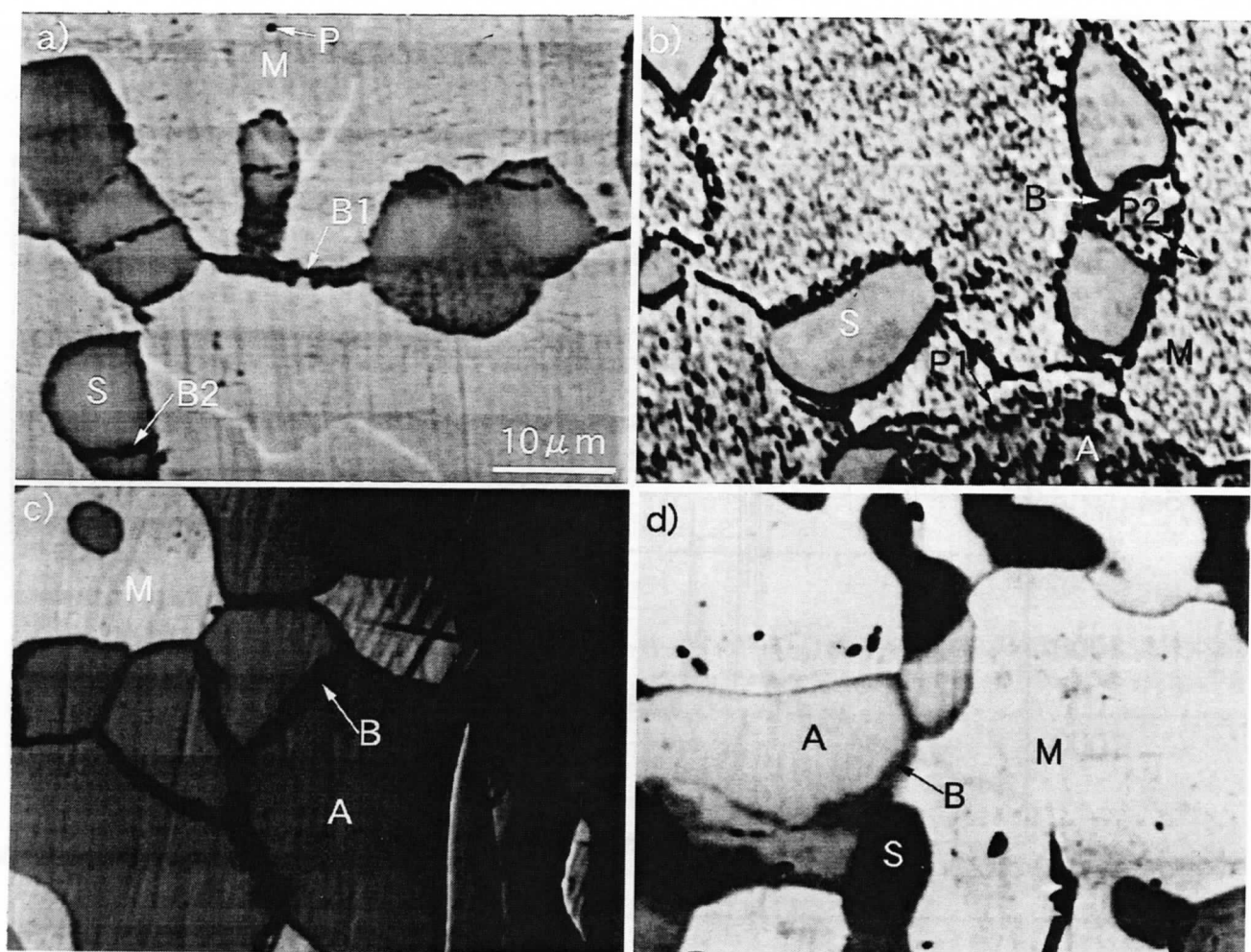


Fig. 14 反応生成物のEPMA分析

- a) Nb-6Si-11Al-15Ti : 1273K, 2h
- b) Nb-6Si-11Al-15Ti : 1473K, 2h
- c) Nb-5Si-9Al : 1273K, 2h
- d) Nb-8Si-9Al-10Ti : 1273K, 2h

Table 2 大気中酸化試験後の反応層および反応生成物のEPMA分析

記号M,S,A,P,BはFig. 11中の記号に対応する.

Nb-6Si-11Al-15Ti : 1273K, 2 h						Nb-Si-Al-Ti組成比 (換算)			
相	Nb	Si	Al	Ti	O	Nb	Si	Al	Ti
酸化前Nbss						70.7	1.3	11.0	17.0
Nbss (M)	54.4	1.1	8.2	13.4	22.9	70.6	1.4	10.6	17.4
黒い粒子(P)	52.9	6.7	8.6	12.2	19.6	65.8	8.3	10.7	15.2
黒い粒界(B1)	46.4	1.1	8.4	15.5	28.6	65.0	1.5	11.8	21.7
酸化前Nb3Al						67.0	6.7	14.0	12.3
Nb3Al (A)	51.8	5.6	10.1	10.0	22.5	66.8	7.2	13.0	12.9
酸化前Nb5Si3						48.4	29.3	8.5	13.8
Nb5Si3 (S)	47.6	28.0	8.0	13.0	3.4	49.3	29.0	8.3	13.5
黒い粒界(B2)	43.8	25.6	8.4	11.7	10.5	48.9	28.6	9.4	13.1

Nb-6Si-11Al-15Ti : 1473K, 2 h						Nb-Si-Al-Ti組成比 (換算)			
相	Nb	Si	Al	Ti	O	Nb	Si	Al	Ti
酸化前Nbss						70.7	1.3	11.0	17.0
Nbss (M)	54.4	1.1	7.7	12.7	24.1	71.7	1.4	10.1	16.7
黒い粒子(P2)	45.4	1.0	7.3	13.9	32.4	67.2	1.5	10.8	20.6
酸化前Nb3Al						67.0	6.7	14.0	12.3
Nb3Al (A)	56.6	5.2	10.2	7.6	20.4	71.1	6.5	12.8	9.5
黒い粒子(P1)	45.4	4.8	9.3	11.7	28.7	63.7	6.7	13.0	16.4
黒い粒界(B)	25.6	8.7	5.4	19.3	41.0	43.4	14.7	9.2	32.7
酸化前Nb5Si3						48.4	29.3	8.5	13.8
Nb5Si3 (S)	50.3	25.4	7.9	9.5	6.9	54.0	27.3	8.5	10.2

Nb-5Si-9Al : 1273K, 2 h						Nb-Si-Al-Ti組成比 (換算)			
相	Nb	Si	Al	Ti	O	Nb	Si	Al	Ti
酸化前Nbss						93.6	0.9	5.5	0.0
Nbss (M)	89.8	1.0	4.8	0.0	4.4	93.9	1.0	5.0	0.0
酸化前Nb3Al						80.3	8.2	11.5	0.0
Nb3Al (A)	80.1	7.8	9.7	0.0	2.4	82.1	8.0	9.9	0.0
黒い粒界(B)	67.2	7.4	9.2	0.0	16.2	80.2	8.8	11.0	0.0
酸化前Nb5Si3						61.4	34.5	4.1	0.0
Nb5Si3 (S)	60.0	33.9	3.7	0.0	2.4	61.5	34.7	3.8	0.0

Nb-8Si-9Al-10Ti : 1273K, 2 h						Nb-Si-Al-Ti組成比 (換算)			
相	Nb	Si	Al	Ti	O	Nb	Si	Al	Ti
酸化前Nbss						78.7	1.3	8.5	11.5
Nbss (M)	65.7	1.2	6.9	8.6	17.6	79.7	1.5	8.4	10.4
黒い粒界(B)	61.2	2.9	8.9	7.8	19.1	75.6	3.6	11.0	9.6
酸化前Nb3Al						70.9	7.2	12.6	9.3
Nb3Al (A)	60.2	6.5	10.1	7.4	15.8	71.5	7.7	12.0	8.8
酸化前Nb5Si3						51.3	32.6	5.6	10.5
Nb5Si3 (S)	50.9	29.6	6.7	9.7	3.1	52.5	30.5	6.9	10.0

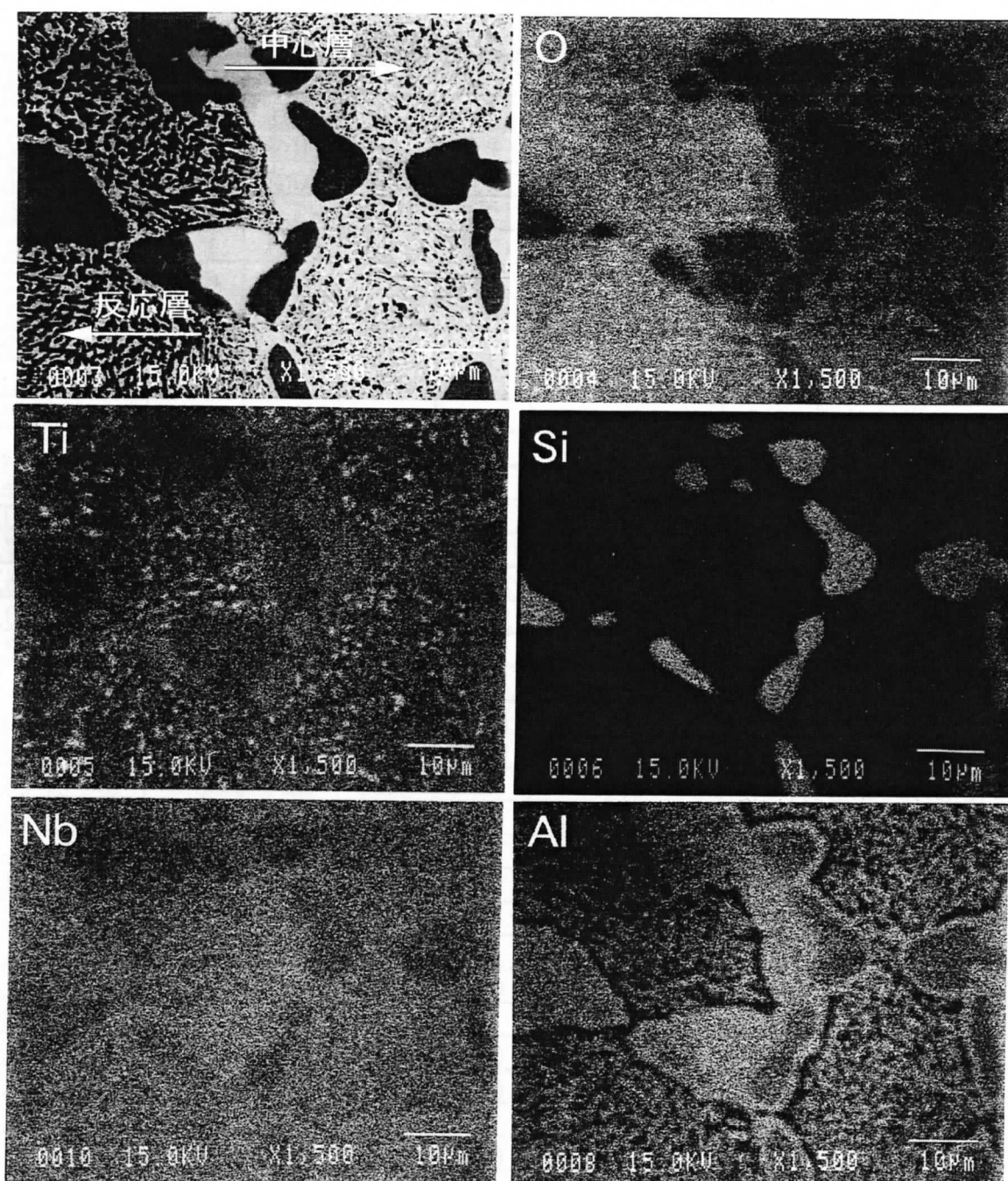


Fig. 15 1273K,100時間大気中等温酸化試験後の反応層と中心層界面近傍の組成像とX線像 (Nb-6Si-11Al-15Ti)

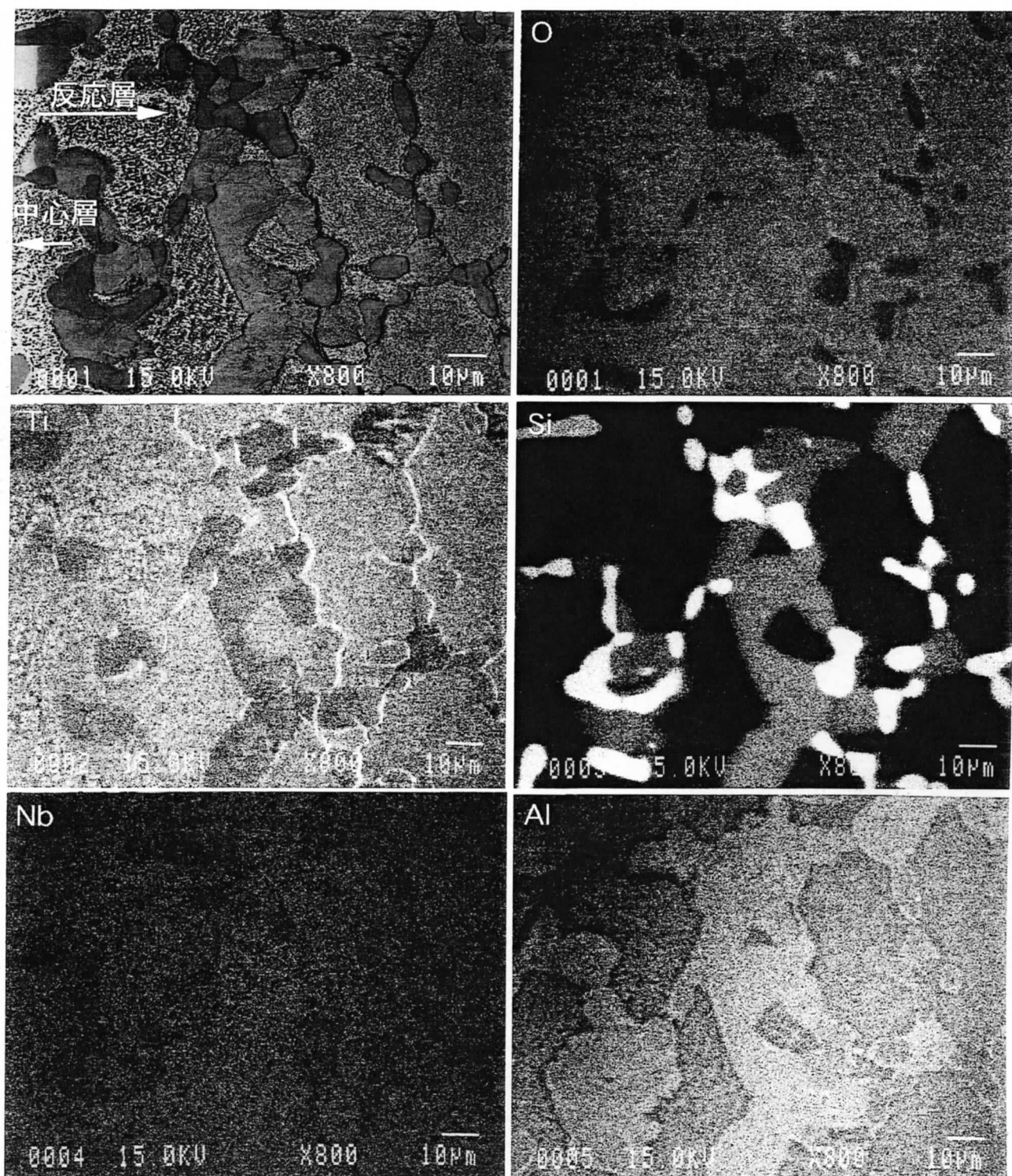


Fig. 16 1473K,2時間大気中等温酸化試験後の反応層と中心層界面近傍の組成像とX線像 (Nb-6Si-11Al-15Ti)

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録しておりません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。